

**Axial und peripher funktionalisierte
Phthalocyanin- Oxo-, Imido- und
Ureatokomplexe des Titans und Verwandter**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Ralf Käsmarker
aus Hofheim am Taunus

Marburg/Lahn 2009

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am
17.02.2010 angenommen.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Martin Bröring

Tag der mündlichen Prüfung am 22.03.2010

Für meine Familie

*Nicht weil die Dinge uns unerreichbar erscheinen, wagen wir nicht –
weil wir nicht wagen, erscheinen sie uns unerreichbar.*

Seneca

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die interessante Themenstellung, die ideenreiche Unterstützung sowie den großen Freiraum bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Bröring bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Wael Darwish danke ich für die Zusammenarbeit bei unserem Vorstoß in ein für die Arbeitsgruppe neues chemisches Kapitel. Elisabeth Seikel möchte ich gerne für die erfolgreiche Fortführung der Phthalocyaninchemie sowie die interessanten und motivierenden Diskussionen danken.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der spektroskopischen und analytischen Abteilungen. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr. Steinbach für die Unterstützung bei den MALDI-TOF-Messungen und Herrn Dr. Harms sowie Frau Geiseler für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Großer Dank gilt auch meinen Mitstreitern Dr. Alexei Merkoulov, Dr. Nuri Cenap Abacilar, Manuel Winkenstette, Dr. Daniel Gaess, Dr. Denis Sorokin, Dr. Thomas Linder, Jan C. Döring, Dr. Marat M. Khusniyarov, Dr. Katya Gaoutchenova und allen weiteren Mitarbeitern des AK-Su für die damals so gute Stimmung und die freundschaftliche Gestaltung des Freitagabends.

Ganz besonders möchte ich hier meinen Freunden Andreas Jacob und Udo Garrelts danken, die auch weit über die Arbeit hinaus für mich da waren. Hierzu zählt auch Ulrich Kermer, der fast mein ganzes Studium mit mir bestritten hat.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen meine Vertiefungspraktikanten Nuri C. Abacilar, Sabine Kümpel, Till Gründling, Silke E. Ruck, Gu Bin, Daniel Cappel, Kathrin Barbe, Marcus Baumann, Alexander Peukert, Ulli M. Hohenester, Zeinab M. Ibrahim, Alexander Southan und Patrick Gödecke, die mit großem Elan zu dieser Arbeit beitrugen.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei Irene Barth bedanken, der guten Seele des Arbeitskreises, die sich mit viel Herz um die großen und kleinen Bedürfnissen des alltäglichen Laborlebens gekümmert hat.

Meiner WG verdanke ich die nötige Abwechslung im Alltag und ein vielseitiges und anregendes Zusammenleben, das so wichtig für die Erweiterung meiner gesellschaftlichen Fähigkeiten war.

Mein ganz persönlicher Dank gebührt meinen Eltern und meiner Freundin Anna Roß, ohne deren Unterstützung ich diese Arbeit niemals hätte beenden können.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Phthalocyanin	1
1.2.	Metallphthalocyanine	2
1.3.	Syntheserouten zu Phthalocyaninen	3
1.3.1.	Mechanistische Betrachtungen	5
1.4.	Oxo-titan(IV)phthalocyanin	7
1.4.1.	Kristallstruktur des Oxo-titan(IV)phthalocyanins	7
1.5.	Lösliche Phthalocyanine	8
1.5.1.	Tetrasubstituierte Phthalocyanine	9
1.5.2.	Oktasubstituierte Phthalocyanine	10
1.6.	Axial substituierte Phthalocyanine	10
1.6.1.	Imido- und Ureatokomplexe	11
1.7.	Photochemische Stabilität löslicher Phthalocyanine	12
1.8.	Spektroskopie der Phthalocyanine	12
1.8.1.	Infrarot-Spektroskopie	12
1.8.2.	UV/Vis-Spektroskopie	13
1.8.3.	NMR-Spektroskopie	14
1.8.4.	Massenspektrometrie und Elementaranalyse	15
1.9.	Ausgewählte Eigenschaften von Phthalocyaninen	16
1.9.1.	Photoleitfähigkeit	16
1.9.2.	Elektrisch leitfähige Aggregate von molekularen Metallomakrozyklen	17
1.10.	Anwendungs- und Forschungsgebiete der Phthalocyanine	19
2.	Motivation	20
3.	Ergebnisse und Diskussion	22
3.1.	Erste Reaktivitätsstudien mit Titan-Phthalocyaninen	22
3.1.1.	Reaktionen mit PcH_2 , $[\text{PcTiCl}_2]$ und $[\text{PcTi=O}]$	22
3.1.2.	Reaktionen zur Synthese axial substituierter Metall-Phthalocyanine der 4., 5. und 6. Gruppe	24
3.2.	Organische Liganden	27
3.2.1.	6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin	27
3.2.2.	4,5-Dibromophthalonitril	29
3.2.3.	4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril	29

3.2.4.	2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin	30
3.2.5.	2,3-Phenanthreno-5,6-dicyano-pyrazin	30
3.2.6.	5,7-Di- <i>t</i> -butylchinoxalin-2,3-dicarbonitril	31
3.3.	Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe	32
3.3.1.	Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino- porphyrasin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$].....	32
3.3.2.	Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin [$(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}$].....	39
3.3.3.	Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin [$\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}$].....	42
3.3.4.	Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin [$\text{Cl}_{16}\text{PcTi}=\text{O}$]	44
3.3.5.	Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin [$(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi}=\text{O}$]	45
3.3.6.	Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-fluoro-phthalocyanin .	46
3.3.7.	Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca- (2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyanin	48
3.3.8.	Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthrolino- pyrazino)-phthalocyanin	49
3.3.9.	Darstellung von Oxo-vanadium(IV)-phthalocyanin [$\text{PcV}=\text{O}$].....	50
3.3.10.	Vergleich der dargestellten Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe	51
3.4.	Phthalocyanin- Imido- und Ureatokomplexe des Titans.....	53
3.4.1.	Mechanistische Betrachtungen.....	54
3.4.2.	Aufklärung des Reaktionskreislaufes durch Produktgemische	56
3.4.2.1.	2,6-Diisopropylphenyl-Imidokomplex und N,O-Carbamatokomplex	58
3.4.2.2.	2,6-Diisopropylphenyl-N,O- und N,N-Ureatokomplex	61
3.4.2.3.	Tolyl-Guanidinatokomplex und [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$].....	62
3.4.2.4.	N,N-Mesityl-Ureatokomplex und [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$]	64
3.4.2.5.	N,N-Mesityl-Ureato-, Imidokomplex und [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$]	66
3.4.3.	Imidokomplexe.....	68
3.4.3.1.	Phenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino- porphyrasin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}$]	69
3.4.3.2.	2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7- tetralino-porphyrasin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NDip}$].....	70

3.4.3.3.	3,5-Dichlorphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$]	72
3.4.3.4.	Versuch der Darstellung von <i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	72
3.4.3.5.	Versuch der Darstellung von Benzoyl-imido-titan(IV)-phthalocyanin ...	72
3.4.3.6.	<i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin [$\text{PcTi}=\text{N}t\text{-Bu}$]	73
3.4.4.	Ureatokomplexe	73
3.4.4.1.	N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	74
3.4.4.2.	N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	76
3.4.4.3.	N,O-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin	77
3.4.4.4.	N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin	78
3.4.5.	Vergleich der dargestellten Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe	80
3.5.	Phthalocyanin-Imidokomplexe von Mo und W	82
3.5.1.	Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit [$\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}$] in der Schmelze	82
3.5.2.	Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit [$\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}$] in Lösung	82
3.5.3.	Darstellung von Mesitylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin [$\text{PcMo}=\text{NMes}$]	82
3.5.4.	Darstellung von Phenylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin [$\text{PcMo}=\text{NPh}$]	84
3.5.5.	Versuch der Synthese von <i>t</i> -Butylimido-wolfram-phthalocyanin	85
3.5.6.	Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit [$\text{W}(\text{NPh})\text{Cl}_4$] in der Schmelze	85
3.5.7.	Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit [$\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}$] in der Schmelze	85
3.6.	Katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten mit [$\text{PcTi}=\text{O}$] als Katalysator	86
3.6.1.	Allgemeine katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten	86
3.6.2.	Darstellung von Carbodiimiden mit [$\text{PcTi}=\text{O}$] als Katalysator	86
3.7.	Weitere Phthalocyanin-Metall-Komplexe	89
3.7.1.	Dichloro-titan(IV)-phthalocyanin (neue Synthesemethode)	89

3.7.2.	Versuch der Darstellung von Dichloro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin	90
3.7.3.	Difluoro-titan(IV)-phthalocyanin	90
3.7.4.	Versuch der Darstellung von Difluoro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin	91
3.7.5.	Dilithium-phthalocyanin (Literatursynthese)	92
3.7.6.	Nitrido-vanadium-phthalocyanin	93
3.7.7.	Dimethyl-titan(IV)-phthalocyanin vs. [PcTiO(Me ₂ AlOAlMe ₂)]	94
4.	Zusammenfassung	98
5.	Experimentalteil	102
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	102
5.2.	Analytische Methoden	103
5.3.	Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel	104
5.4.	Organische Ligandensynthesen	106
5.4.1.	Synthese des Liganden 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin	106
5.4.1.1.	Darstellung von 2,5-Dichloro-2,5-dimethylhexan	106
5.4.1.2.	Darstellung von 1,1,4,4,6,7-Hexamethyltetralin	106
5.4.1.3.	Darstellung von 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure	107
5.4.1.4.	Darstellung des Anhydrids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure	108
5.4.1.5.	Darstellung des Imids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure	108
5.4.1.6.	Darstellung des Diamids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure	109
5.4.1.7.	Darstellung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin	110
5.4.2.	Synthese des Liganden 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril	110
5.4.2.1.	Darstellung von 4,5-Dibromophthalimid	110
5.4.3.	Darstellung von 4,5-Dibromophthalamid	111
5.4.3.1.	Darstellung von 4,5-Dibromophthalonitril	111
5.4.3.2.	Darstellung von 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril	112
5.4.4.	Synthese des Liganden 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin	113
5.4.4.1.	Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	113
5.4.4.2.	Darstellung von 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin	114
5.4.5.	Synthese des Liganden 2,3-(1,10-Phenanthreno)-5,6-dicyano-pyrazin	114

5.4.6.	Versuch zur Synthese des Liganden 5,7-Di-tert-butylchinoxalin-2,3-dicarbonitril.....	115
5.4.6.1.	Darstellung von 1,3-Di-tert-butylcyclohexa-1,3-dien-5,6-dion	115
5.4.6.2.	Versuche zur Darstellung von 5,7-Di-tert-butylchinoxalin-2,3-dicarbonitril	115
5.5.	Phthalocyanin-Metallkomplexe	120
5.5.1.	Erste Reaktivitätsstudien	120
5.5.1.1.	Umsetzung von PcH_2 mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$	120
5.5.1.2.	Umsetzung $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit MeMgCl	120
5.5.1.3.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Zn}]$	120
5.5.1.4.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $\text{LiNH-}t\text{Bu}$	121
5.5.1.5.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $\text{KO-}t\text{Bu}$	121
5.5.1.6.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	121
5.5.1.7.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit LiNPh_2	121
5.5.1.8.	Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	121
5.5.1.9.	Darstellung von Bisphenolato-titan(IV)-phthalocyanin.....	122
5.5.1.10.	Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	122
5.5.1.11.	Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$	123
5.5.1.12.	Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit $\text{F}_5\text{C}_6\text{NSO}$ (Darstellung von $[\text{PcTiF}_2]$) .	123
5.5.1.13.	Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit TosNSO	123
5.5.1.14.	Umsetzung von PN mit Diiminoisindolin und $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$	123
5.5.1.15.	Versuche der Darstellung von $[\text{PcV}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ aus PN und $[\text{V}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3))\text{Cl}_3]$	124
5.5.1.16.	Versuch der Darstellung von $[\text{PcCr}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ aus PN und $[\text{Cr}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3))_2\text{Cl}_2]$	124
5.5.1.17.	Versuch der Darstellung von $[\text{PcCr}=\text{N-}t\text{Bu}]$ aus PN und $[\text{Cr}(\text{N-}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$	125
5.5.1.18.	Versuch der Darstellung von $[\text{PcCr}=\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ aus PN und $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$	125
5.5.1.19.	Versuch der Darstellung von $[\text{PcNb}=\text{NDip}]$ aus PN und $[\text{NbNDipCl}_3(\text{dme})]$	125
5.5.1.20.	Umsetzung von PN mit $[\text{Nb}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)]$	125
5.5.1.21.	Versuch der Darstellung von $[\text{PcTa}=\text{N-}t\text{Bu}]$ aus PN und $[\text{Ta}(\text{N-}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$	125

5.5.1.22.	Umsetzung von PN mit $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$	126
5.5.1.23.	Umsetzung von PN mit $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)]_2$	126
5.5.1.24.	Darstellung von Nitrido-molybdän(V)-phthalocyanin.....	126
5.5.1.25.	Darstellung von Nitrido-wolfram(V)-phthalocyanin	126
5.5.2.	Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe	127
5.5.2.1.	Oxo-titan(IV)-phthalocyanin $[\text{PcTi}=\text{O}]$	127
5.5.2.2.	Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$	128
5.5.2.3.	Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin $[(\text{PhO})_4\text{PcTiO}]$.	128
5.5.2.4.	Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin $[\text{Br}_8\text{PcTiO}]$	129
5.5.2.5.	Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin $[\text{Cl}_{16}\text{PcTiO}]$	130
5.5.2.6.	Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)- phthalocyanin	131
5.5.2.7.	Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin.....	131
5.5.2.8.	Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-fluoro- phthalocyanin	132
5.5.2.9.	Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca- (2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyanin.....	133
5.5.2.10.	Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthrolino- pyrazino)-phthalocyanin.....	133
5.5.2.11.	Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthreno- pyrazino)-phthalocyanin.....	134
5.5.2.12.	Versuch der Darstellung von Dioxo-molybdän-phthalocyanin (nach Sheldon)	134
5.5.2.13.	Versuch der Darstellung von Oxo-vanadium-phthalocyanin.....	134
5.5.2.14.	Darstellung von Oxo-vanadium-phthalocyanin	135
5.5.3.	Phthalocyanin- Imido- und Ureatokomplexe des Titans (Produktgemische)	136
5.5.3.1.	Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat; Bildung einer Mischung aus Imidokomplex und N,O-Carbamatokomplex	136
5.5.3.2.	Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat; Bildung einer Mischung aus N,O- und N,N-Ureatokomplex.....	137
5.5.3.3.	Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit Tolylisocyanat; Bildung einer Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ und Guanidinatokomplex	137

5.5.3.4.	Umsetzung von [Pc*Ti=O] mit Mesitylisocyanat; Bildung einer Mischung des N,N-Ureatokomplexes und [Pc*Ti=O]	138
5.5.3.5.	Umsetzung von [Pc*Ti=O] mit Mesitylisocyanat; Bildung einer Mischung des N,N-Ureatokomplexes, [Pc*Ti=O] und des Imidokomplexes	139
5.5.4.	Phthalocyanin-Titan-Imidokomplexe	140
5.5.4.1.	Phenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	140
5.5.4.2.	2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	141
5.5.4.3.	3,5-Dichlorphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	142
5.5.4.4.	Versuch der Darstellung von <i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	142
5.5.4.5.	Versuch der Darstellung von Benzoyl-imido-titan(IV)-phthalocyanin .	142
5.5.4.6.	Versuch der Darstellung von <i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin aus [PcTiCl ₂] und LiNH <i>t</i> -Bu	143
5.5.4.7.	Versuch der Darstellung von <i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin aus Phthalodinitril	143
5.5.4.8.	<i>t</i> -Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin	144
5.5.5.	Phthalocyanin-Titan-Ureatokomplexe	145
5.5.5.1.	N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	145
5.5.5.2.	N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin	146
5.5.5.3.	N,O-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin...	147
5.5.5.4.	N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin	147
5.5.6.	Phthalocyanin- Imidokomplexe des Molybdäns	149
5.5.6.1.	Umsetzung von PN* mit [Mo(NPh) ₂ Cl ₂ dme] in der Schmelze	149
5.5.6.2.	Umsetzung von PN* mit [Mo(NMes) ₂ Cl ₂ dme] in Lösung	149
5.5.6.3.	Darstellung von Mesitylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin [PcMoNMes]	149
5.5.6.4.	Darstellung von Phenylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin [PcMoNPh]	150

5.5.7.	Phthalocyanin-Imidokomplexe des Wolframs	151
5.5.7.1.	Versuch der Synthese von <i>tert</i> -Butylimido-wolfram-phthalocyanin	151
5.5.7.2.	Umsetzung von PN* mit [W(NPh)Cl ₄] in der Schmelze	151
5.5.7.3.	Umsetzung von PN* mit [W(NMes) ₂ Cl ₂ dme] in der Schmelze	151
5.5.8.	Weitere Phthalocyanin-Metall-Komplexe.....	152
5.5.8.1.	Dichloro-titan(IV)-phthalocyanin [PcTiCl ₂]	152
5.5.8.2.	Versuch der Darstellung von Dichloro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin [Pc*TiCl ₂].....	152
5.5.8.3.	Difluoro-titan(IV)-phthalocyanin [PcTiF ₂]	153
5.5.8.4.	Versuch der Darstellung von Difluoro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin [Pc*TiF ₂]	153
5.5.8.5.	Dilithium-phthalocyanin	154
5.5.8.6.	Nitrido-(pyridin)-vanadium(IV)-phthalocyanin [PcV(N)py].....	154
5.5.8.7.	Versuche zur Darstellung von [PcTiMe ₂] aus [PcTiCl ₂] und [AlMe ₃] ..	155
5.5.8.8.	Umsetzung von [PcTi=O] mit [AlMe ₃]; Bildung von [PcTiMe ₂] und [PcTiO(Me ₂ AlOAlMe ₂)]	155
5.6.	Katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten mit [PcTi=O] als Katalysator	157
5.6.1.	Darstellung von Dicyclohexylcarbodiimid	157
5.6.2.	Darstellung von Diphenylcarbodiimid	157
5.6.3.	Darstellung von Di(<i>p</i> -tolyl)carbodiimid.....	158
5.6.4.	Versuch zur Darstellung von Diisopropylcarbodiimid	158
5.6.5.	Versuch zur Darstellung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid	158
5.6.6.	Versuch zur Darstellung von Dibenzoylcarbodiimid.....	158
5.6.7.	Versuch zur Darstellung von Di(<i>p</i> -toluolsulfonyl)carbodiimid	159
5.6.8.	Versuch zur Darstellung von Di(4-chlorphenyl)carbodiimid	159
6.	Kristallographischer Anhang.....	160
7.	UV/Vis-spektroskopischer Anhang.....	163
8.	Literatur	167

Verwendete Abkürzungen

Å	Angström ($1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$)
Ac	Acetat
Äq.	Reaktionsäquivalent
Ar	Aromat
b	Breit (NMR)
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
CT	Charge-Transfer
d	Dublett (NMR), Tag(e)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
Dip	<i>Di</i> isopropylphenyl
DME, dme	Dimethoxyethan, als Koordinationsligand
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
δ	chemische Verschiebung (NMR)
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
gef.	gefunden
°C	Grad Celsius
h	Stunde(n)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
<i>i</i> -	<i>iso</i> -
IR	Infrarot
kat.	katalytisch
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
λ	Wellenlänge (UV-Vis)
M	Metallatom, Molekülion (MS)
m	mittel (IR), Multiplett (NMR)
m/z	Masse/Ladung (MS)
MALDI-TOF	Matrix unterstützte Laser Desorption/Ionisation – Flugzeit (Detektor)
max	Maximum (UV-Vis)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
Ω	Wahrscheinlichkeit
<i>p</i> -	<i>para</i> -
Pc	Phthalocyanin
Pc*	Tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin
PcH ₂	(metallfreies) Phthalocyanin
PcM	Metallphthalocyanin
Ph	Phenyl
PN	Phthalodinitril
PN*	6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin
ppm	Teile von einer Million (10 ⁻⁶)
py	Pyridin als Koordinationsligand
% d.Th.	Prozent der Theorie
quar	Quartett (NMR)
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR), Singulett (NMR)
S*	angeregter Zustand
S ₀	Grundzustand
S ¹	Singulettzustand
Sdp.	Siedepunkt
sh	Schulter (UV-VIS)
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -	<i>tert</i> -
THF	Tetrahydrofuran
Tos	Tosyl
σ_{\perp}	elektrische Leitfähigkeit orthogonal zur Stapelrichtung
σ_{\parallel}	elektrische Leitfähigkeit in Stapelrichtung
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vs.	versus
w	schwach (IR)
z. B.	zum Beispiel

Literaturhinweise sind als hochgestellte Zahlen gekennzeichnet und als Endnote angefügt.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit neuen axial und peripher funktionalisierten Metallkomplexen der Phthalocyanine. Ein Schwerpunkt liegt hierbei bei Phthalocyaninen, deren Löslichkeiten durch Substitution am Ligandgerüst erhöht wurden. Insbesondere stellen Titan(IV) und dessen Imido- und Ureatokomplexe ein zentrales Thema dar. Als Ausgangsverbindungen werden auch neue Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe vorgestellt, sowie weitere Metallphthalocyanine, die sich zur Substitution des axialen Liganden eignen. Des Weiteren gibt diese Arbeit auch einen kurzen Einblick auf die Übertragbarkeit der vorgestellten Chemie auf Wolfram, Molybdän und Vanadium als Metallzentrum. Ebenso erfährt der Leser, in wie weit sich Oxo-titan(IV)-phthalocyanin bei der katalytischen Carbodiimidsynthese aus Isocyanaten einsetzen lässt.

1.1. Phthalocyanin

Das Phthalocyanin (PcH_2) ist ein planarer 18π -Elektronen-Heteroaromat, der sich vom Porphyrin ableitet. Es besteht aus vier Tetrabenzopyrrol-Einheiten, die über Azabrücken verknüpft sind. Das Phthalocyanin kann deshalb auch als Tetraazatetrabenzoporphyrin bezeichnet werden. Der Name Phthalocyanin leitet sich von Phthalsäure und kyanous (grich.: blau) ab. Phthalocyanine weisen eine kräftige bläuliche bis grünliche Farbe auf. Sie sind thermisch und chemisch sehr stabil.

Die Verbindungsklasse der Phthalocyanine wurden erstmals 1907 bei dem Versuch zur Darstellung von *o*-Cyanobenzamid durch Braun und Tcherniac beobachtet.¹ Im Jahre 1934 schlug Linstead die Struktur des Phthalocyanins als quadratisch planaren Makrozyklus vor.²

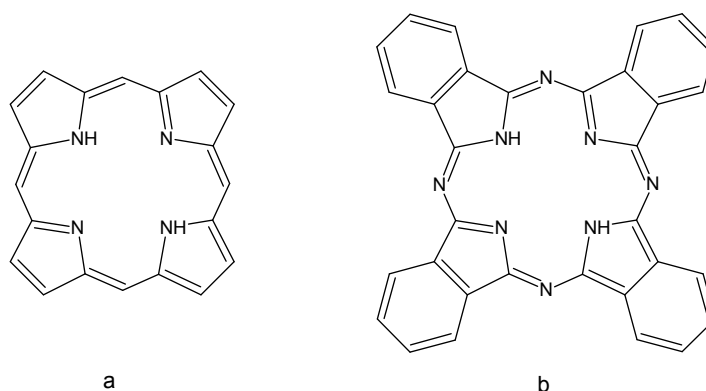


Abb. 1: Struktur des Porphyrin- (a) und des Phthalocyaningrundkörpers (b).

1.2. Metallphthalocyanine

Das Phthalocyanin eignet sich als hervorragender Ligand für fast alle Metalle,^{3, 4} wobei Phthalocyaninkomplexe sowohl mit, als auch ohne weiteren Liganden am zentralen Metallatom möglich sind. Dementsprechend viele Strukturvariationen werden gebildet. Abb. 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Möglichkeiten.

Der Ionenradius sowie weitere Liganden am Metall beeinflussen hierbei die Position des Metalls im Zentrum des Phthalocyaninliganden. Die Kavität des Phthalocyaninrings besitzt einen Durchmesser von etwa 1.90 Å.⁵ Passt das zentrale Metallatom in die Kavität des Phthalocyanins, werden quadratisch-planare Komplexe gebildet, andernfalls bilden sich quadratisch-pyramidale Komplexe. Sehr kleine Zentralatome können zu der Bildung von Subphthalocyaninen mit nur drei Tetrabenzopyrrol-Einheiten führen (SPcBL), sehr große Atome wie Uran hingegen zu Superphthalocyaninen mit fünf Tetrabenzopyrrol-Einheiten.^{3, 4} Beryllium und Magnesium bilden Komplexe der Struktur $[\text{PcM}(+2)]$ (a). Blei und Zink zeigen quadratisch-pyramidal aufgewölbte Phthalocyanine (b). Man spricht hier auch von einem Doming-Effekt. Metalle wie Lithium, Natrium oder Kalium bilden $[\text{PcM}_2]$ Komplexe (c). $[\text{PcM}(+3)\text{L}]$ -Komplexe (d) werden von Aluminium, Gallium und Indium mit Halogenen als weiteren Axialliganden gebildet. Die Ti=O Gruppe führt zu einer quadratisch-pyramidalen Struktur (e). Eine $[\text{cis-PcM}(+4)\text{L}_2]$ -Struktur (f) wird von Titan, Zirkonium und Hafnium verwirklicht, wobei L meist Chlor ist. Die entsprechenden *trans*-Komplexe (g) werden von Silizium und Germanium gebildet. Sandwichstrukturen $[\text{Pc}_2\text{M}(+4)]$ und $[\text{Pc}_2\text{M}(3+)]^-$ (h gestaffelt, i ekliptisch gestapelt) oder Trippeldecker $[\text{Pc}_3\text{M}(+3)_2]$ (j) werden oft von Lanthanoiden bevorzugt.

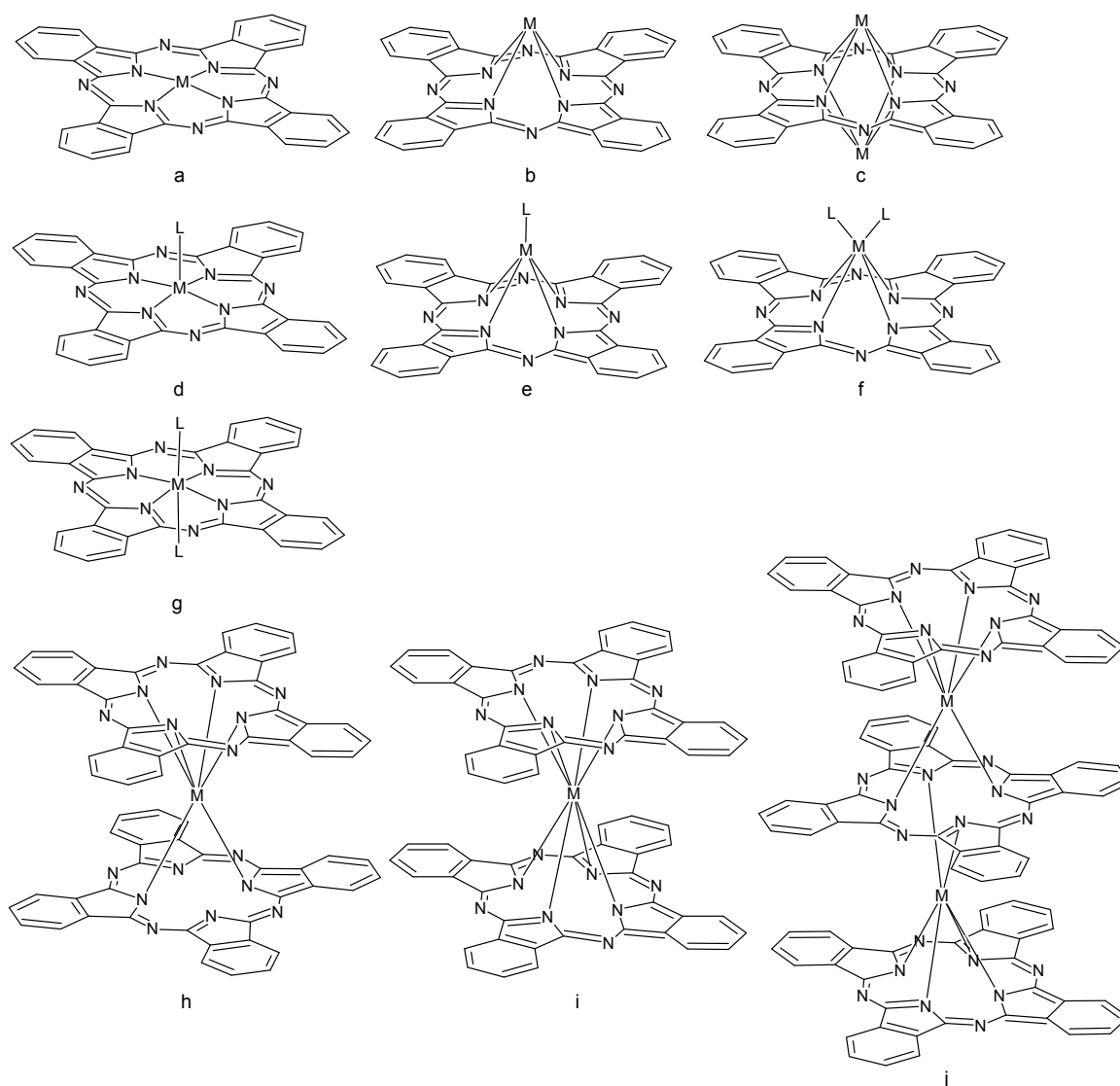


Abb. 2: Metallphthalocyanine und deren Strukturvariationen.

1.3. Syntheserouten zu Phthalocyaninen

Unsubstituierte Phthalocyanine werden meist aus Phthalsäurederivaten bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln (α -Chlornaphthalin, Chinolin, Trichlorbenzol) dargestellt. In der industriellen Herstellung werden Phthalsäuredinitril oder Phthalsäureanhydrid als kostengünstige Edukte verwendet. Phthalocyaninmetallkomplexe werden oft unter milderen Bedingungen aus den entsprechenden Metallsalzen und Phthalodinitril in hochsiedenden Alkoholen (1-Octanol, 1-Pentanol) und in Anwesenheit von DBU hergestellt.^{6, 7} Der Makrozyklus wird hierbei unter Anwendung des Templateffektes bereits in der Koordinationssphäre des Metallions aufgebaut. Auch die nachträgliche Insertion des Metalls ist manchmal möglich.

Setzt man Phthalsäuredinitril mit Lithiumalkoholaten um, erhält man Dilithiumphthalocyanin, das durch Transmetallierung zu Metallphthalocyaninen umgesetzt werden kann.

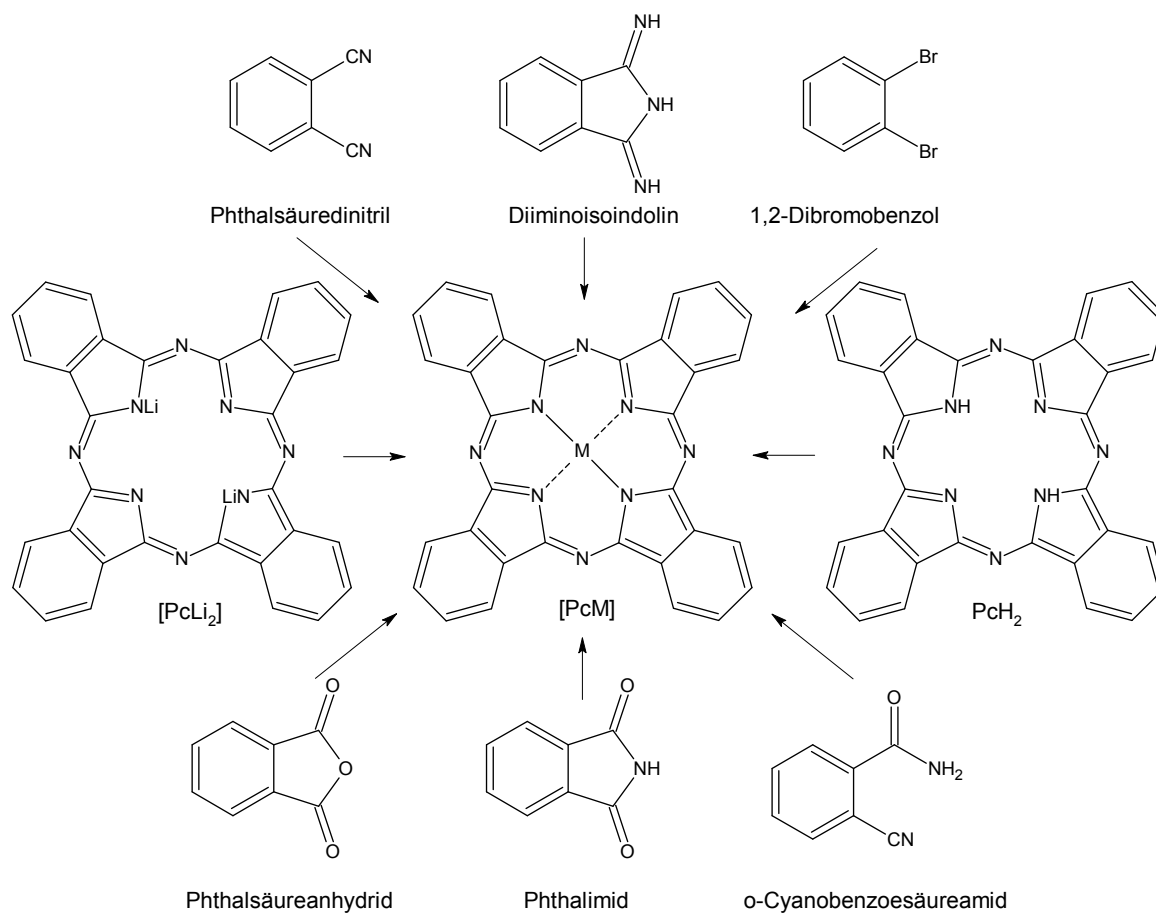


Abb. 3: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von metallkoordinierenden Phthalocyaninen.

Die Aufreinigung der ringunsubstituierten Phthalocyanine gestaltet sich wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln problematisch.

Lösliche Verunreinigungen können durch Extraktion mit gängigen Lösungsmitteln oder durch Extraktion mit Säuren oder Laugen entfernt werden. Viele Phthalocyanine lassen sich auch bei 400 °C im Hochvakuum sublimieren. Peripher unsubstituierte Phthalocyanine sind unter Luftausschluss bis etwa 500 °C stabil.⁸

1.3.1. Mechanistische Betrachtungen

Die exakten Reaktionsmechanismen der Phthalocyaninbildung sind noch nicht vollständig geklärt. Bisher existieren nur Erkenntnisse über einzelne Zwischenstufen. So entstehen beispielsweise bei der Cyclisierung von Dinitrilen oder Phthalsäurederivaten in der Schmelze mit Harnstoff intermediär Iminoisoindoline, die weiter kondensieren. Die Anwesenheit von Metallionen begünstigt die Kondensation durch den Templateffekt.⁹

Bei Untersuchungen des Reaktionsmechanismus mit Lithium- oder Natriumalkoholaten ließen sich die Isoindolinimin-Anionen **a** und **b** (Abb. 4) nachweisen,^{10, 11, 12} die bei der Reaktion von Phthalodinitril mit dem Alkoholat entstehen. Die daraus folgende dimere Zwischenstufe **c** (Abb. 4) konnte bei der Umsetzung von Phthalonitril¹³ mit Lithiummethoxid in Methanol in hoher Ausbeute isoliert werden. Dimerisiert **c** um ein Metall(II)ion (Templateffekt) erhält man **e** das zu **f** (Abb. 4) reagiert. Intermediat **e** konnte bei der Reaktion von Nickel(II)chlorid mit Diiminoisoindolin in Pentanol nachgewiesen werden.^{14, 15} Erwärmen dieses Komplexes **e** führt unter Abspaltung von Pentanol und Pentanal (1:1) zu dem entsprechenden Nickel(II)phthalocyanin.¹⁴ Intermediat **f** wurde bei der Reaktion von Nickel(II)acetat mit Phthalodinitril in Ethanol nachgewiesen.¹⁶

Ein weiterer Weg der Phthalocyaninbildung von der dimeren Zwischenstufe **c** aus ist die schrittweise Addition von Phthalodinitril, die zum offenkettigen Intermediat **d** (Abb. 4) führt. Bei den hieraus resultierenden Phthalocyaninen konnten deutliche Mengen des erforderlichen Aldehyds als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Dies zeigt, wie das Alkoxid als Nucleophil und als Reduktionsmittel agiert.¹⁷

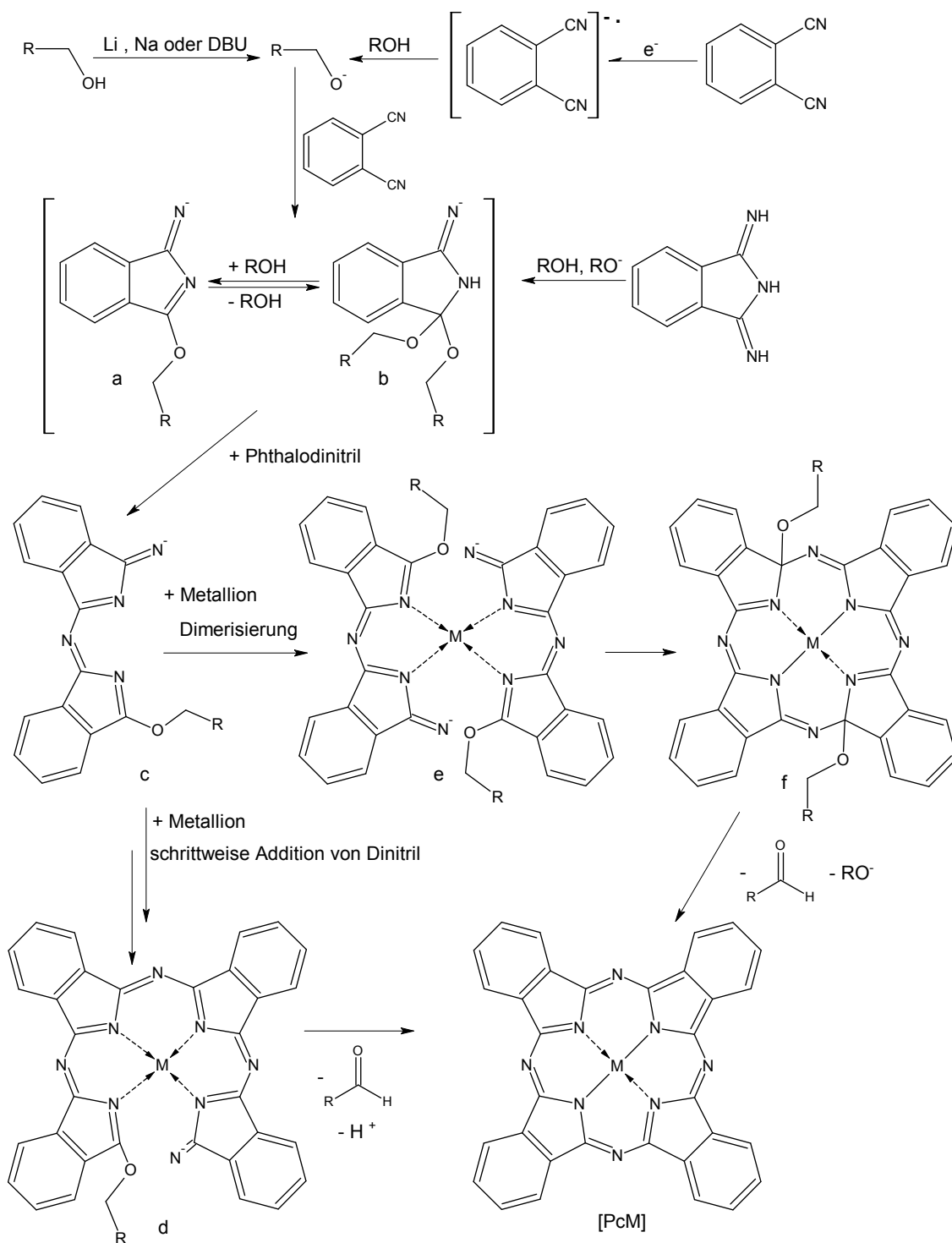


Abb. 4: Vorgeschlagener Mechanismus der Phthalocyaninbildung in Anwesenheit von Alkohol.¹⁸

1.4. Oxo-titan(IV)phthalocyanin

Oxo-titan(IV)phthalocyanin dient als gutes Ausgangsprodukt für axial substituierte Titanylphthalocyanine und findet auch in dieser Arbeit häufige Verwendung.

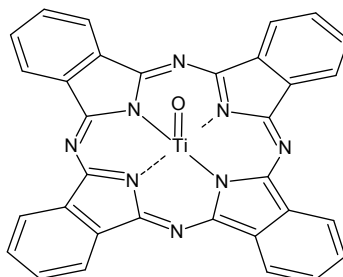


Abb. 5: Oxo-titan(IV)phthalocyanin [PcTi=O].

Das unsubstituierte Oxo-titan(IV)phthalocyanin wurde 1965 erstmals von Block und Meloni¹⁹ durch Erhitzen von Phthalodinitril mit Titan(III)chlorid in 1-Chlornaphthalin synthetisiert. Dreißig Jahre später, 1995, ersetzten Ercolani *et al.*²⁰ das Titan(III)chlorid durch das besser handhabbare und kostengünstigere Titan(IV)chlorid. Im Jahre 1995 stellten Pac *et al.*²¹ eine weiter verbesserte Methode vor. Hierbei wurde Phthalodinitril mit [Ti(Obu)₄] in 1-Pentanol umgesetzt. Man erhält das Phthalocyanin in hoher Reinheit und mit sehr guter Ausbeute. Die Photoleitfähigkeit des Oxotitanphthalocyanins wurde erstmals 1987 von Klofta²² beschrieben. Im Jahre 1990 wurden die photoelektrischen Eigenschaften in einer japanischen Patentschrift²³ festgehalten. Seit 1991 wird das Oxotitan(IV)phthalocyanin als Photoleiter in Fotokopierern verwendet, wo es Selen weitgehend verdrängt hat.

1.4.1. Kristallstruktur des Oxo-titan(IV)phthalocyanins

Die Kristallstruktur wurde 1982 von Hiller²⁴ aufgeklärt. Er hatte damals zwei Kristallmodifikationen gefunden, eine trikline und eine monokline Phase (Abb. 6). Heute kennt man noch weitere Modifikationen.^{25, 26}

Sowohl die Absorption von Licht²⁷ als auch die photoelektrischen Eigenschaften²⁸ hängen stark von der Festkörperstruktur ab. So zeigt die monokline Phase des Oxo-titan(IV)phthalocyanins [PcTi=O] ein Absorptionsmaximum bei 850 nm und die trikline Phase bei ca. 650 nm. Somit ist nur die monokline Modifikation für die Verwendung als Photoleiter geeignet.

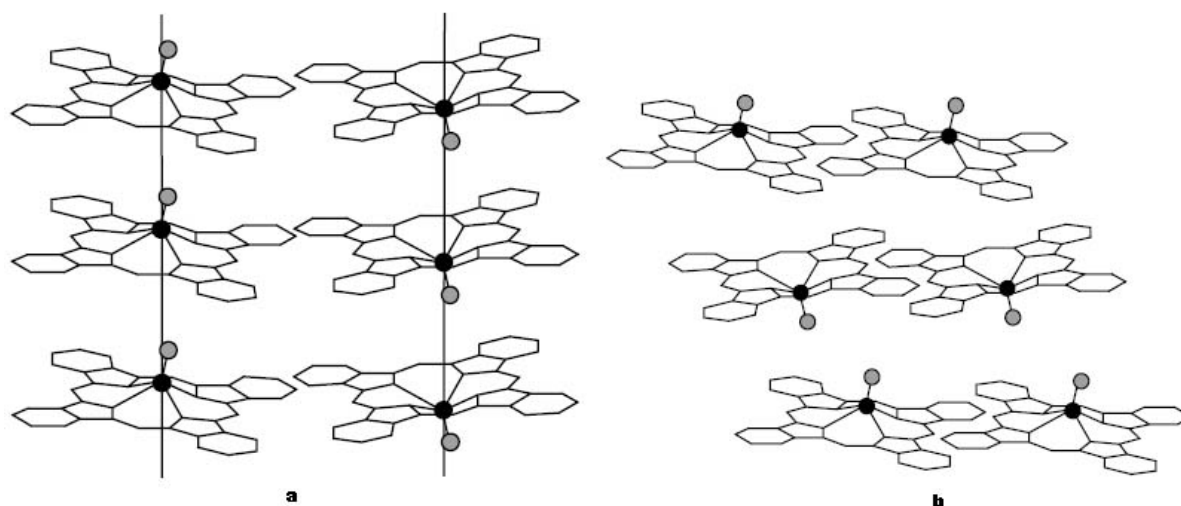


Abb. 6: (a) trikline und (b) monokline Modifikation des Oxo-titan(IV)phthalocyanins.

1.5. Lösliche Phthalocyanine

Starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen (π -stacking) unsubstituierter Phthalocyanine führen zur Unlöslichkeit der Phthalocyanine in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Durch die Einführung peripherer Substituenten wird der Abstand der Makrozyklen erhöht und die π - π -Wechselwirkung gestört. Die Löslichkeit der Phthalocyanine kann so durch die Wahl der Substituenten drastisch erhöht werden.^{29, 30, 31} Eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol oder Wasser erreicht man durch die Einführung von Carboxy-, Amino- oder Sulfongruppen. Alkyl- oder Alkoxygruppen³² steigern die Löslichkeit in Chloroform, Toluol, *n*-Hexan und THF. Zudem führen Alkoxygruppen neben den Londonschen Dispersionskräften zu den wesentlich effektiveren Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen Substituenten und dem Lösungsmittel. Auch verzweigte Substituenten erhöhen die Löslichkeit.³³ Oktasubstituierte Phthalocyanine mit langen Alkylketten zeigen oft flüssigkristallines Verhalten,³¹ hingegen weisen tetrasubstituierte Phthalocyanine in der Regel eine bessere Löslichkeit auf. Bei oktasubstituierten Phthalocyaninen zeigt sich auch, dass 1,4 (**1,4,8,11,15,18,22,25**) substituierte Phthalocyanine besser löslich sind als 2,3 (**2,3,9,10,16,17,23,24**) substituierte.³⁴ Durch die Substituenten haben die Phthalocyanine jedoch oft schlechte Kristallisationseigenschaften und fallen als amorphes oder mikrokristallines Pulver an. Eine weitere Methode zur Erhöhung der Löslichkeit ist die Einführung axialer Liganden an das Metallzentralatom des Phthalocyaninkomplexes.

Besonders gut eignen sich hier Metalle, die aufgrund ihres Valenzzustandes eine Penta- oder Hexakoordination mit weiteren anionischen Liganden eingehen.^{35, 36}

Schließlich kann die Löslichkeit auch durch die Wahl eines besonders großen Zentralatoms erhöht werden. Blei- und Zinnphthalocyanine zeigen ein quadratisch-pyramidal aufgewölbtes Phthalocyaningerüst (doming-Effekt), und verfügen somit über ein Dipolmoment und eine erstaunlich hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.^{37, 38}

1.5.1. Tetrasubstituierte Phthalocyanine

Tetrasubstituierte Phthalocyanine kann man in 2,9,16,23- und 1,8,15,22-tetrasubstituierte Phthalocyanine unterteilen, wobei die 2,9,16,23-substituierten den größeren Teil stellen. Bei der Synthese fallen tetrasubstituierte Phthalocyanine stets als Isomerengemisch von vier Strukturisomeren an (Abb. 7).³¹

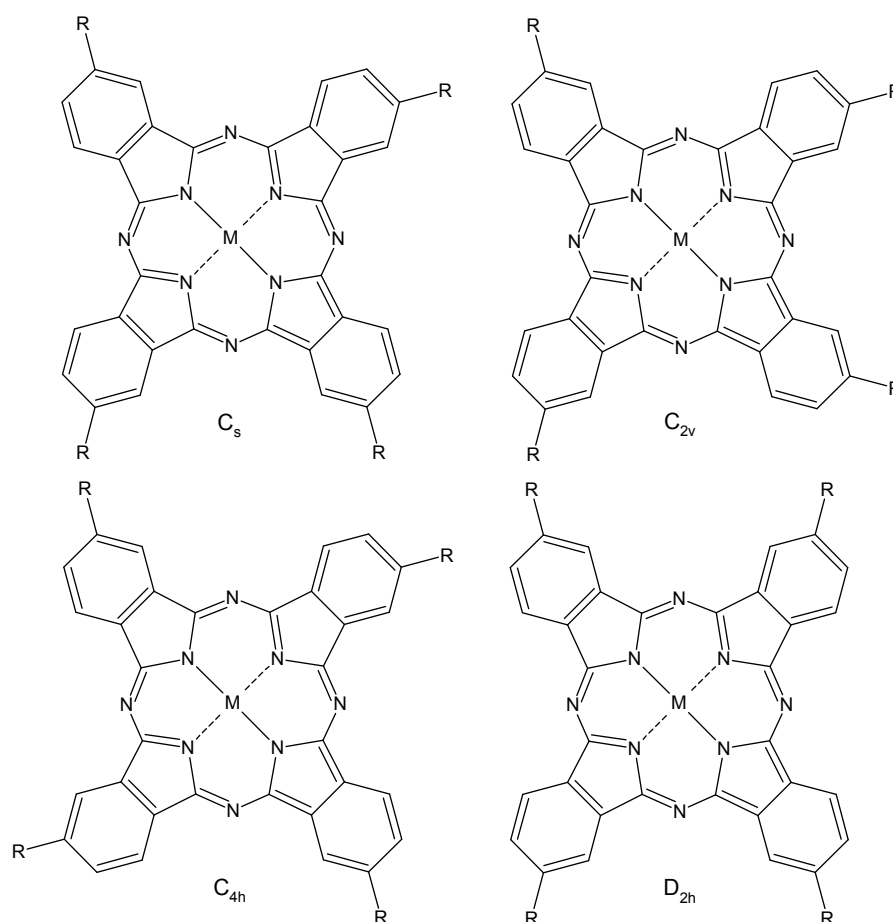


Abb. 7: Isomere tetrasubstituierter Phthalocyanine.

Das Isomerengemisch ist in der Regel besser löslich als die reinen Isomere³⁹ oder die entsprechenden oktasubstituierten Phthalocyanine. Unter anderem sind *t*Butyl⁴⁰-, Phenyl⁴¹-, Alkoxy-⁴², Alky-I³¹, Perfluoralkyl-⁴³, Nitro-⁴⁴, Sulfo-⁴⁵ und TMS-⁴⁶Substituenten bekannt.

1.5.2. Oktasubstituierte Phthalocyanine

Bei oktasubstituierten Phthalocyaninen unterscheidet man zwischen 1,4- und 2,3-oktasubstituierten Phthalocyaninen. Letztere sind deutlich schlechter löslich, da ihre Substituenten einer Stapelung im Festkörper weniger entgegenwirken.

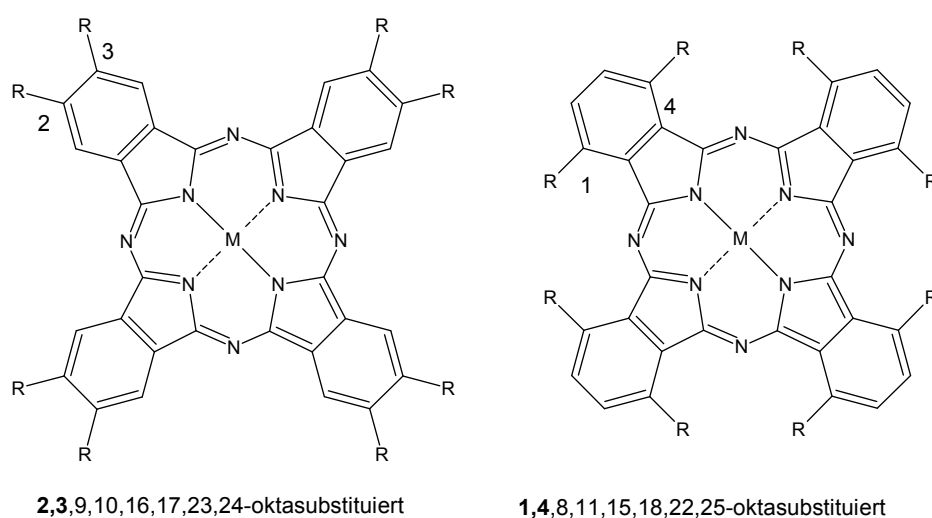


Abb. 8: Oktasubstituierte Phthalocyanine.

Häufige Substituenten sind unter Anderem Alkyl-^{33, 47} und Alkoxy-Gruppen^{48, 49}. Oktasubstituierte Phthalocyanine mit langen Alkylketten sind oft flüssigkristallin.³¹

1.6. Axial substituierte Phthalocyanine

Bei axial substituierten Phthalocyaninen kann man zwischen verbrückenden und nicht verbrückenden Liganden unterscheiden. Für axiale Verbrückungen lassen sich viele Liganden, wie zum Beispiel CN⁻, Pyrazin, 1,4-Diisocyanobenzol, Tetrazen, usw.,³⁵ finden.

Beispiele für unverbrückende Liganden sind seltener, besonders für Titanylphthalocyanine. Ursache hierfür mag die besonders stabile Ti=O Bindung des Oxo-titan(IV)phthalocyanins sein.

1.6.1. Imido- und Ureatokomplexe

Besonderes Interesse in dieser Arbeit gilt den Imido- und Ureatokomplexen des Titanylphthalocyanins. In der Literatur sind derzeit, neben den in unserer Arbeitsgruppe erarbeiteten Verbindungen,⁵⁰ keine Imido- und Ureatokomplexe des Titanylphthalocyanins bekannt.

Der erste bekannte Imidotitankomplex mit einem makrozyklischen Liganden ist $[\text{Ti}(\eta^4\text{-Me}_8\text{taa})(\text{NBu}^t)]$ (Me_4taa = Tetramethyldibenzotetraazy[14]annulen).⁵¹ Die Synthese gelang Mountford *et al.* durch die Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NBu}^t)\text{Cl}_2(\text{Bu}^t\text{py})_2]$ mit $[\text{Li}_2(\text{Me}_4\text{taa})]$. Ein weiterer Komplex ist $[(\text{TTP})\text{Ti}=\text{NR}]$ (TTP = Tetratolylporphyrinato Dianion, $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$) aus $[(\text{TTP})\text{TiCl}_2]$ und LiNHR .⁵² Alternativ gelang auch die Umsetzung von $[(\text{TTP})\text{Ti}(\eta^2\text{-3-hexyn})]$ mit RNCO oder $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ zu $[(\text{TTP})\text{Ti}=\text{NR}]$.⁵³

Die Synthese von Ureatokomplexen gelang Mountford *et al.*⁵⁴ durch die Umsetzung von $[\text{Zr}(\text{Me}_4\text{taa})(\text{N-2,6-C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_2)_2\text{py}]$ mit Bu^tNCO sowie aus der Reaktion von $[\text{Ti}(\text{Me}_4\text{taa})(\text{NAr})]$ mit PhNCO und ToINCO . (Abb. 9)

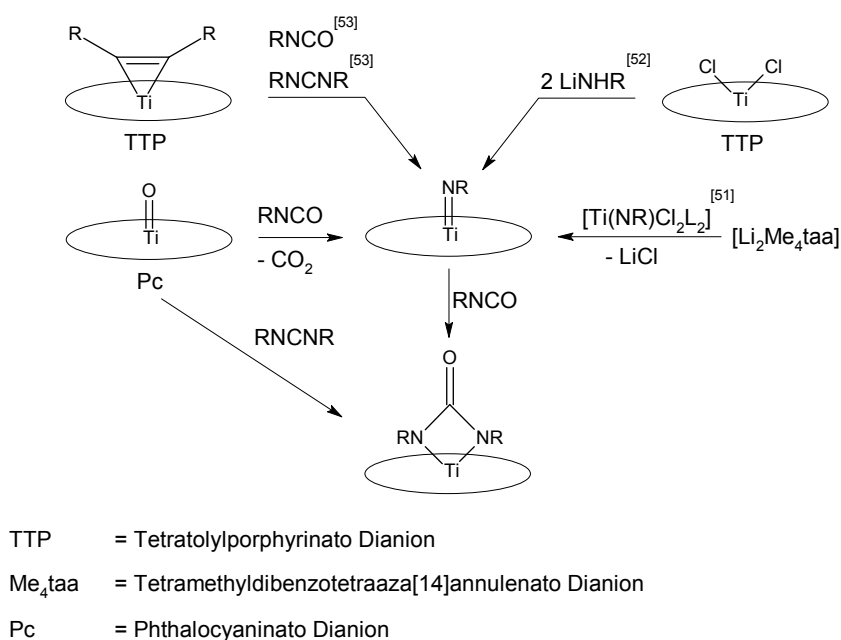


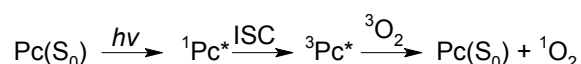
Abb. 9: Synthesewege zu makrozyklischen Imido- und Ureatokomplexen (das jeweilige makrozyklische Gerüst ist als Ellipse vereinfacht dargestellt).

1.7. Photochemische Stabilität löslicher Phthalocyanine

Bekannter Weise sind viele organische, π -konjugierte Verbindungen in Lösung unter Sauerstoff anfällig für Photooxidation. Dies trifft auch für die meisten löslichen Phthalocyaninkomplexe zu.

Durch Energieübertragung vom durch Licht angeregten konjugierten Molekül auf $^3\text{O}_2$ wird $^1\text{O}_2$ gebildet. $^1\text{O}_2$ greift das π -System an und zerstört es.

Auf Phthalocyanine übertragen lässt sich folgende Gleichung formulieren, wobei der $^3\text{Pc}^*$ -Zustand energetisch höher liegt als der $^1\text{O}_2$ -Zustand:⁵⁵



Das Phthalocyanin wird durch den entstandenen Singulett-Sauerstoff angegriffen und abgebaut.

Sauerstofffreie Lösungen sind photochemisch sehr stabil.

1.8. Spektroskopie der Phthalocyanine

1.8.1. Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist besonders hilfreich bei schlecht löslichen Phthalocyaninen, die sich anderen analytischen Verfahren wie NMR-Messungen entziehen. Des Weiteren ist sie eine wichtige Methode um spezielle Verbindungstypen zu charakterisieren. So lässt sich die Ti=O Bande für jedes Oxo-Titan-Phthalocyanin eindeutig zuordnen. Die Abwesenheit der Bande zeigt deutlich eine Umwandlung der zentralen Titanoxoeinheit und weist so eine erfolgte Umsetzung des Edukts nach. Auf der anderen Seite können auch neu hinzugekommene Banden von dem substituierenden axialen Liganden zur Charakterisierung beitragen. Sind die Phthalocyanine zusätzlich peripher substituiert, lassen sich jedoch viele Banden aufgrund von Überlagerungen nicht mehr eindeutig zuordnen. Eine Vielzahl von Banden wird auch von dem Makrozyklus selbst verursacht. Für [PcTi(2-)]: 1607m, 1500m, 1408m, 1330s, 1284m, 1156m, 1117s, 1070s, 1056s, 896m, 774m, 750m, 724m cm^{-1} .¹⁹

Allgemein lässt sich sagen, dass sich einige spezielle Funktionen wie zum Beispiel die Ti=O-Gruppe eindeutig interpretieren lassen, viele andere funktionelle Gruppen jedoch durch die charakteristischen Banden des Makrozyklus überlagert werden.

1.8.2. UV/Vis-Spektroskopie

Phthalocyanine sind 18π -Elektronen-Heteroaromaten mit tiefgrüner bis blauer Farbe. Für Metallphthalocyanine mit D_{4h} -Symmetrie erfolgen erlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge vom HOMO in das zweifach entartete LUMO (Abb. 10). Folge ist eine intensive isolierte Q-Bande mit großer Extinktion im roten Bereich des sichtbaren Spektrums (600 - 700 nm). Im blauen Bereich bei 300 bis 400 nm liegt die B- oder Soret-Bande. Die B-Bande ist in der Regel weniger intensiv als die Q-Bande.^{4, 56}

Bei metallfreien Phthalocyaninen hebt sich die Entartung des LUMOs aufgrund der Erniedrigung der Symmetrie ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$) auf und die Q-Bande spaltet sich in zwei Banden (Abb. 11).⁴

Die exakte Lage der Absorptionsmaxima hängt von der Größe des π -Elektronensystems, vom zentralen Metallatom, von den peripheren Substituenten und deren Substitutionsmuster ab. Alkyl- Alkoxy oder Halogengruppen verschieben meist bathochrom.^{57, 58}

Die Löslichkeit der Phthalocyanine und Lösungsmiteleinflüsse wirken sich auf das durch π -Stacking hervorgerufene Aggregationsverhalten der Phthalocyanine aus, wobei eine Verringerung der Aggregation zu einer hyperchromen Verschiebung der Q- und einer hypochromen der B-Bande führt.⁵⁹

Grundlage für das Molekülorbitalschema liefert Gouterman^{60, 61} mit seinen Berechnungen für das Vier-Orbital-Modell für Porphyrin.

Im Vergleich zum π -System eines idealen zyklischen 16-Atom, 18π -Elektronen Polyens müssen bei einem Phthalocyanin die Aza- und Pyrrolstickstoffgruppen berücksichtigt werden.^{62, 63}

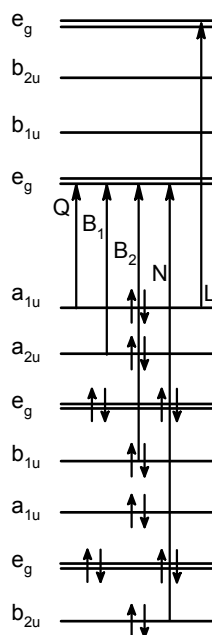


Abb. 10: Darstellung des Molekülorbitalschemas von $[M^{II}Pc(2-)]$ mit D_{4h} -Symmetrie und den erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen.

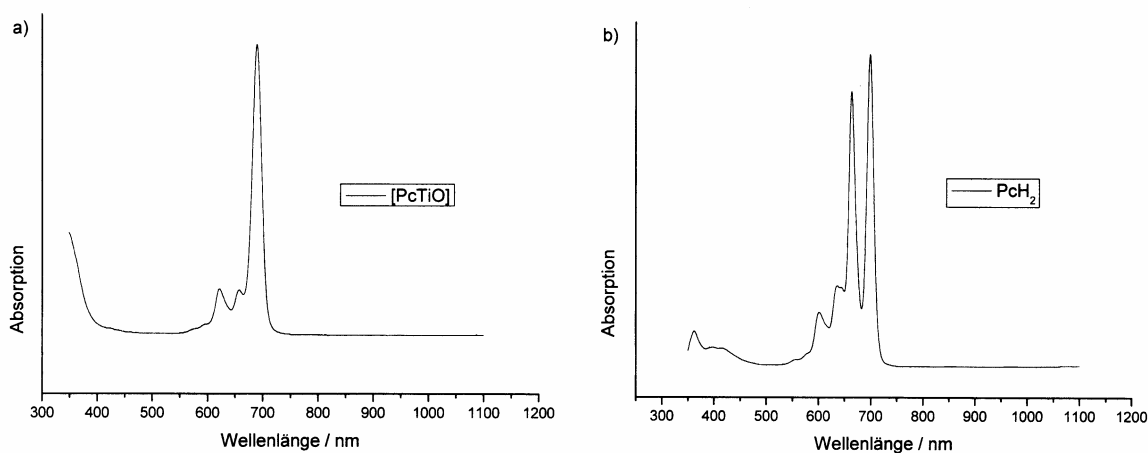


Abb. 11: UV/Vis-Spektrum von (a) $[PcTi=O]$ D_{4h} -Symmetrie und (b) PcH_2 D_{2h} -Symmetrie.⁶⁴

1.8.3. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine bedeutende Methode zur Strukturbestimmung löslicher Phthalocyanine. Der ausgeprägte Ringstrom des 18π -Elektronen-Heteroaromaten-Systems hat besonders auf die 1H -NMR-Spektroskopie einen interessanten Einfluss. Sowohl die Protonen des Phthalocyaninrings als auch die Protonen von axialen Liganden erfahren eine charakteristische Verschiebung.

Die Phthalocyaninprotonen zeigen eine Tieffeldverschiebung und liegen bei etwa 9 ppm bzw. 8 ppm, die Protonen des Axialliganden zeigen eine Hochfeldverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung zum Zentrum des Ringsystems.⁶⁵

Auf die Verschiebung eines ^{13}C -Kerns hat der Ringstromeffekt nur eine sehr kleine Auswirkung.⁶⁵

Den theoretischen Hintergrund liefert das Ringstrommodell. Der magnetische Kraftfluss durch das aromatische System erzeugt einen Ringstrom der Elektronen, wodurch ein Gegenfeld (Abb. 12: gestrichelte Linien) induziert wird. In der positiven Zone oberhalb und unterhalb des aromatischen Rings wird das statische Magnetfeld B_0 geschwächt und somit die Abschirmung verstärkt. Das Absorptionsverhalten der Protonen erfährt dort eine Hochfeldverschiebung. Protonen in der negativen Zone werden hingegen tieffeldverschoben.^{66, 65, 67}

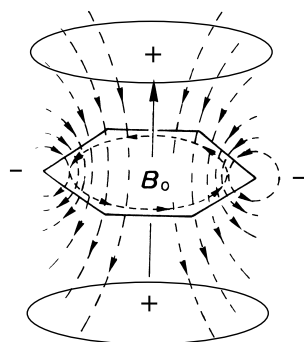


Abb. 12: Ringstrommodell für aromatische Systeme anhand von Benzol.

Weiteren Einfluss auf die Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum können die Konzentration und Temperatur haben.⁶⁸

1.8.4. Massenspektrometrie und Elementaranalyse

Als massenspektrometrische Methode für Phthalocyaninkomplexe wird in dieser Arbeit fast ausschließlich MALDI-TOF verwendet. Der zu messende Phthalocyaninkomplex dient hierbei auch als selbstanregende Matrix. Eine weitere Matrix wird bei der Probenzubereitung nicht verwendet. EI-Messungen von $[\text{PcTi=O}]$ oder $[\text{PcTiCl}_2]$ zeigen zwar auch den Molekülionenpeak, hierzu muss allerdings die maximal zumutbare Temperatur für den Probenhalter des verwendeten Messgerätes (Finnigan CH7) überschritten werden.

Außerdem stellt MALDI eine schonende Ionisierungsmethode dar und führt somit zu weniger unerwünschter Fragmentierung.

Die hohe thermische Stabilität von Phthalocyaninkomplexen führt in der Regel zu höheren Abweichungen bei der CHN-Verbrennungsanalyse. In der Literatur wird deshalb oft auf diese analytische Methode verzichtet oder in manchen Fällen höhere Abweichungen toleriert.

1.9. Ausgewählte Eigenschaften von Phthalocyaninen

1.9.1. Photoleitfähigkeit

Als Photoleitfähigkeit bezeichnet man das Phänomen der Entstehung von Ladungsträgern bei Bestrahlung mit Licht.

Durch Bestrahlung (580 nm) von Oxo-titan-phthalocyanin gelang Popovic⁶⁹ 1993 die Anregung von Energiezuständen eines durch Coulombkräfte gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton) (S^*). Die erzeugten angeregten Exzitone deaktivieren sehr schnell strahlungslos in den ersten angeregten Singulettzustand (S^1). Durch Emission von Strahlung (a, Fluoreszenz), strahlungsloses Relaxieren (b) oder durch Bildung eines Charge-Transfer-Zustandes (c) können die Exzitone in den Grundzustand deaktivieren. Letztere Exzitone können mit der Wahrscheinlichkeit Ω in freie Ladungsträger zerfallen. Fluoreszenz und Bildung des CT-Zustandes stehen in Konkurrenz zueinander (Abb. 13). Laut Popovic⁶⁹ begünstigt eine reversible Adsorption von Wasser die CT-Bildung.

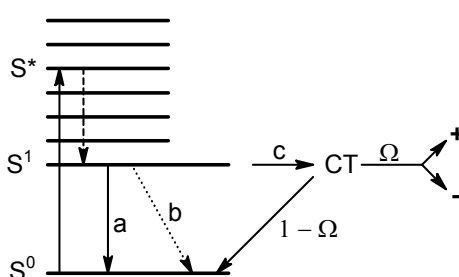


Abb. 13: Modell der Ladungsträgererzeugung.

Lösliche $[\text{PcTi=O}]$ Derivate sind hier besonders für Anwendungen geeignet, da sie sich sehr gut zur Herstellung von dünnen Filmen (spin casting, vakuum deposition) eignen. Phthalocyanine mit Alkyl-, Alkoxy- und Fluoroalkoxy-Substituenden zeigen zwar eine recht gute Löslichkeit, jedoch nimmt der Photo- und Dunkelstrom im Vergleich zum unsubstituierten $[\text{PcTi=O}]$ ab.

Als Ursache wird eine Erhöhung der Energiebarriere für den Ladungstransport aufgrund des größeren Abstandes der benachbarten Phthalocyaninringe angenommen.⁷⁰

Weiteren Einfluss auf die Photoleitfähigkeit hat die Sauerstoffkonzentration. Bei [PcTi=O] und alkylierten Phthalocyaninkomplexen steigert Sauerstoff die Photoleitfähigkeit, bei fluorierten senkt er diese hingegen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei wahrscheinlich die Bildung des Exciplex $[\text{Pc}^+\text{O}_2]^\bullet$ aus O_2 und dem Exziton.

Ausschlaggebend für die Bildung des Exciplex ist eine hohe Diffusionslänge für das Exziton und eine hohe Dichte an photoaktiven Verunreinigungen.⁵⁵

1.9.2. Elektrisch leitfähige Aggregate von molekularen Metallomakrozyklen

Die teilweise besetzten, delokalisierten elektronischen Energieniveaus (Bänder) der klassischen, metallischen Leiter fehlen in organischen und metallorganischen Verbindungen. Eine metallische Leitfähigkeit ist somit nicht möglich. Die elektrische Leitfähigkeit organischer oder metallorganischer Leiter, so genannter „molekularer“ oder „synthetischer Metalle“, muss also auf andere Weise ermöglicht werden.

Hierzu müssen drei Hauptmerkmale erfüllt werden. Die molekularen oder polymeren Materialien müssen ausgedehnte Energieniveaus aus Molekülorbitalen besitzen, die nur eine geringe Differenz zwischen HOMO und LUMO aufweisen. Ist der Abstand zu groß, wie zum Beispiel in Polyethylen, handelt es sich um einen Isolator. Das zweite Merkmal ist eine enge räumliche und elektronische Anordnung der Moleküle. Ideal sind Stapel flacher Moleküle mit überlappenden, ausgedehnten π -Elektronensystemen. Als drittes Merkmal müssen die Molekülstapel eine unvollständige Besetzung des höchsten Energiebandes aufweisen. Letzteres kann durch partielle Oxidation oder Reduktion (Dotierung, doping) erreicht werden. Man erhält so genannte gemischtvalente Spezies.^{71, 72, 73}

Phthalocyanine stellen eine nahezu perfekte Verbindungsklasse für diese Anforderungen dar. Sie besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem. Ihre starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen führen zu einer ausgeprägten Stapelbildung (π -stacking). Phthalocyanine lassen sich leicht mit Iod dotieren. Bekannte Vertreter sind zum Beispiel $[\text{PcH}_2^{+0.33}](\text{I}_3^-)_{0.33}$ und [PcNiI]-Verbindungen. $[\text{PcH}_2(\text{I}_3)_{0.33}]$ besitzt bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit in Stapelrichtung (σ_{\parallel}) von ca. $700 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und zeigt eine ausgeprägte eindimensionale Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \geq 500$).⁷⁴

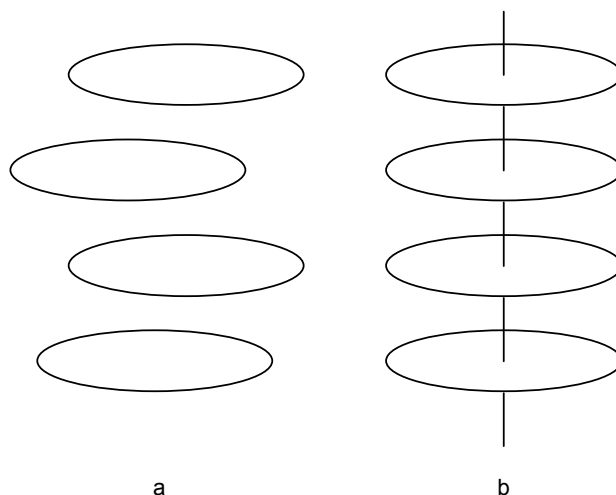


Abb. 14: Stapelung durch (a) Selbstordnung und (b) Verknüpfung.

Ein Nachteil der selbstorganisierten Stapelung ist, dass eine Vielzahl von Faktoren wie kleine Veränderungen des molekularen Bausteins oder ungleichmäßige Anordnung der Gegenionen zu einer Fehlordnung und sogar einer Veränderung der gesamten Stapelarchitektur führen können. Dies wiederum kann großen Einfluss auf die gewünschte Leitungsbandstruktur haben und diese sogar aufheben (Abb. 14).

Abhilfe kann hier eine gezielte Verknüpfung der molekularen Einheiten schaffen. Ein besonders gutes Beispiel bietet hier die Cofaciale Kondensation von Dihydroxophthalocyaninkomplexen zu $[\text{PcMO}]_n$ -Polymeren ($M = \text{Si}, \text{Ge}$) (Abb. 15). Dotierung kann hier wieder mit Iod erfolgen.

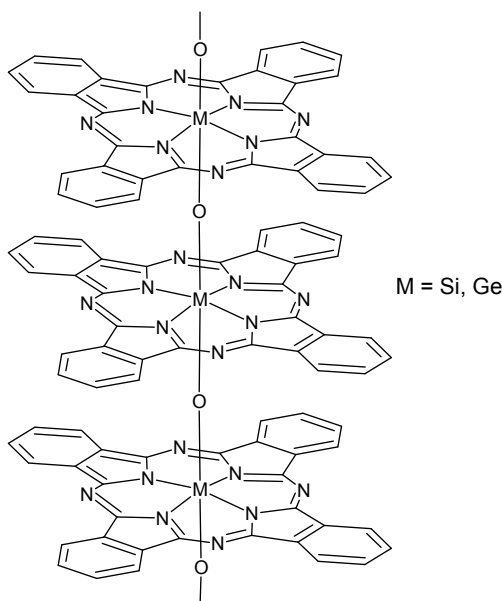


Abb. 15: $[\text{PcMO}]_n$ -Polymer $M = \text{Si}, \text{Ge}$.

Diese „neuartigen molekularen Metalle“ eröffnet nahezu unbegrenzte Variationsmöglichkeiten durch die Synthesechemie und im Materialdesign. Die Eigenschaften der „synthetischen Metalle“ lassen sich durch Variation der peripheren und axialen Liganden, sowie der Metallzentren auf die verschiedensten technologischen Anwendungen zuschneiden.

1.10. Anwendungs- und Forschungsgebiete der Phthalocyanine

Phthalocyanine finden seit Beginn des letzten Jahrhunderts aufgrund ihrer intensiven Farbe und der hohen chemischen und thermischen Stabilität eine vielfältige industrielle Anwendung als intensive und lichtechte Pigment-, Druck-, Lack- und Textilfarben.^{75, 76, 77, 78}

Mittlerweile hat sich das Interesse und die Anwendungen der Phthalocyanine auf weite Gebiete der Chemie, Physik, Materialwissenschaften und in die Medizin ausgedehnt. So löste [PcTi=O] Selen in der Xerographie als lichtempfindlicher Ladungsträger, aufgrund höherer Quantenausbeute, passendem Absorptionsmaxima (monokline Modifikation ca. 850 nm; GaAs-Festkörperlaser 750-850 nm), niedrigerer Herstellungskosten und erheblich niedriger Toxizität, ab⁷⁹. Phthalocyanine stellen innovative Vertreter in der optischen Datenspeicherung⁸⁰, als Photoleiter in Laserdruckern⁸¹, photovoltaischen Zellen⁸², als elektrochrome Verbindungen⁸³, in der nichtlinearen Optik^{84, 85}, als elektrisch leitfähige Aggregate von axial verbrückten Metallomakrozyklen⁸⁶, in Polymeren⁸⁷ sowie als flüssigkristalline Substanzen^{88, 89} dar. Andere Anwendungen liegen in der Oxidationskatalyse und Photokatalyse.⁹⁰

In der photodynamischen Krebstherapie werden Phthalocyanine als „Photosensitizer“^{91, 92} zur Erzeugung von $^1\text{O}_2$ eingesetzt. Durch ihre katalytischen Eigenschaften stellen Phthalocyanine bei der Entwicklung von Brennstoffzellen^{93, 94} eine interessante Verbindungsklasse dar. Ein weiteres breites Anwendungsgebiet ist die Verwendung von Phthalocyaninen als Gassensoren.^{95, 96}

2. Motivation

Motivation dieser Arbeit war die Darstellung neuer axial sowie peripher funktionalisierter Phthalocyanin-Metallkomplexe. Ziel war es, durch periphere Substitution des Phthalocyaningerüsts den Zugang zu in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Phthalocyaninkomplexen zu ermöglichen. Der nächste Schritt war die axiale Funktionalisierung des zentralen Metallatoms, um so gut lösliche Phthalocyanin-Metallkomplexe mit chemisch interessanten Liganden in axialer Position zu entwickeln. Diese Verbindungen könnten in einer Vielzahl wichtiger und aktueller Anwendungen ihren Einsatz finden (1.10) und den Zugang zu weiteren interessanten Verbindungsklassen ebnen.

Zu Beginn der Arbeit stand die Suche nach gut geeigneten Ausgangsverbindungen für die Zielsetzung. Hierzu sollten PcH_2 , $[\text{PcTiCl}_2]$ und $[\text{PcTi=O}]$ auf verschiedenste Weise umgesetzt werden.

In Zusammenarbeit mit W. Darwish⁵⁰ erwiesen sich Umsetzungen von $[\text{PcTi=O}]$ mit Isocyanaten zu den entsprechenden Imido- und Ureatokomplexen als viel versprechend.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation stellt die Synthese neuer löslicher Phthalocyanin- Imido- bzw. Ureatokomplexe des Titans dar. Hierbei war die Motivation neben der Darstellung neuer peripher und axial substituierter Komplexe der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $[\text{R}_x\text{PcTi=O}]$ mit verschiedenen Isocyanaten unter Bildung des Imidokomplexes $[\text{R}_x\text{PcTi=NR}']$ bzw. der Ureatokomplexe $[\text{R}_x\text{PcTi}(\text{NR}')_2\text{N,N-ureato}]$ und $[\text{R}_x\text{PcTi}(\text{NR}')_2\text{N,O-ureato}]$ aufzuklären (Abb. 16).

Um eine größere Variation an peripher substituierten Phthalocyaninkomplexen zu ermöglichen, galt es mehrere neue Oxo-Titan-Phthalocanine zu synthetisieren.

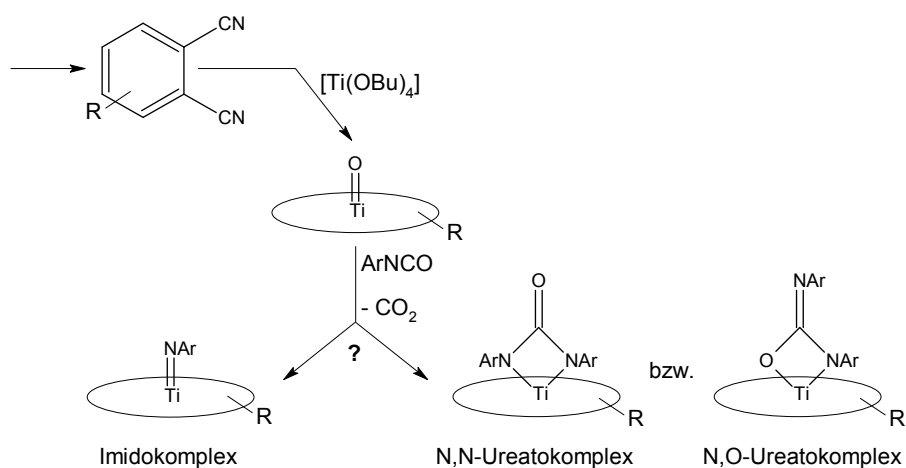


Abb. 16: Darstellung neuer Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe und deren Umsetzung mit Isocyanaten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer, am zentralen Metallatom funktionalisierter Phthalocyanine durch Transmetallierung. Dieser Zugang zu Metallphthalocyaninen mit axialem Liganden sollte sich besonders für Mo, W, V und Ti erschließen lassen (Abb. 17).

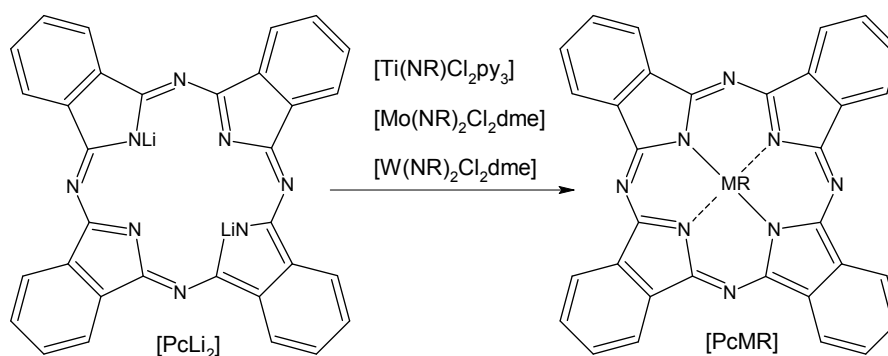


Abb. 17: Darstellung von axial funktionalisierten Metallphthalocyaninen durch Transmetallierung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Erste Reaktivitätsstudien mit Titan-Phthalocyaninen

Da sich unsere Arbeitsgruppe bisher noch nicht tiefergehend mit der Thematik Phthalocyanine auseinandergesetzt hatte, beginnt diese Arbeit mit Versuchen zur Synthese von axial substituierten Phthalocyaninen durch Substitution einfach zugänglicher Phthalocyaninkomplexe. Zielsetzung war unter anderem, ein geeignetes Edukt zur Darstellung von Phthalocyanin-Metall-Imido-Komplexen zu finden. Aufgrund der d^0 -Elektronenkonfiguration bietet sich Ti(+4) als Zentralatom für die Imidokomplex-Synthese über Substitution an.

3.1.1. Reaktionen mit PcH_2 , $[\text{PcTiCl}_2]$ und $[\text{PcTi=O}]$

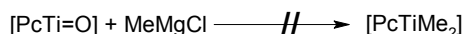
Die ersten Umsätze wurden mit metallfreiem Phthalocyanin und Titan-tetrakisdimethylamid durchgeführt.



Reaktionsmischungen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie 1-Chlornaphthalin zeigten eine grüne Färbung, die üblich für Reaktionen mit Phthalocyaninen ist. Allerdings zeigen auch schon Reaktionsmischungen mit Phthalocyaninfragmenten bei der Phthalocyaninbildung oder -zersetzung eine solche intensive Grünfärbung.

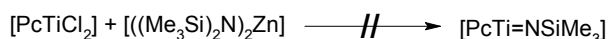
Die Reaktion mit Titan-tetrakisdimethylamid bildete jedoch keine Amidokomplexe oder andere Titanphthalocyanine. Es zeigte sich eher, dass die intensive Grünfärbung der Reaktionslösung von Zersetzungsprodukten des PcH_2 herrührte. Unter den meisten Reaktionsbedingungen konnte überhaupt kein PcH_2 oder ein anderes Phthalocyanin massenspektrometrisch (EI) nachgewiesen werden.

Naheliegender war auch die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit $[\text{PcTiCl}_2]$ oder $[\text{PcTi=O}]$.

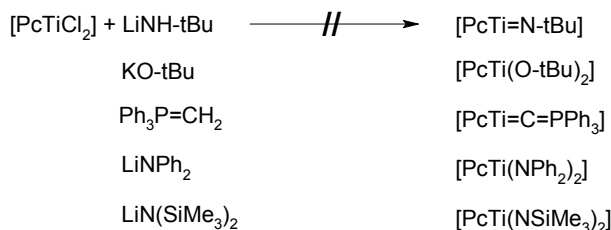


Ein definiertes Produkt wurde jedoch nicht erhalten.

Umsetzungen mit Zinktrimethylsilylamid zeigten nach Aufarbeitung ein sauberes Edukt.



Auch die folgenden Reaktionen von $[\text{PcTiCl}_2]$ lieferten entweder überhaupt kein Phthalocyanin oder nur das Edukt $[\text{PcTiCl}_2]$.



Später in der Arbeit wird sich zeigen, dass inverse Reaktionen von $[\text{PcLi}_2]$ und Chloro-Imido-Metallkomplexen zu Erfolgen führen können (Umsetzungen von $[\text{PcLi}_2]$: 3.4.3.6, 3.5.3, 3.5.4, 3.7.6).

Nach weiteren Reaktionen mit $[\text{PcTiCl}_2]$ unter verschiedensten Reaktionsbedingungen zeigte sich, dass Dichloro-titan-phthalocyanin als Edukt ungeeignet war.

Erste Erfolge zeigte die Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit Natriumphenolat.



Die Umsetzung von 2 Äquivalenten Natriumphenolat mit $[\text{PcTiCl}_2]$ in Toluol führte zu einem festen Rückstand von $[\text{PcTi=O}]$ und aus der Lösung konnte das gewünschte Produkt massenspektrometrisch (EI) nachgewiesen werden.



Obige Umsetzung lieferte nur das Edukt $[\text{PcTi=O}]$.

Bei der Reaktion mit einem Triphenyl-N-trimethylsilyl-iminophosphoran wurde auch nach mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen nur das Edukt zurück erhalten.

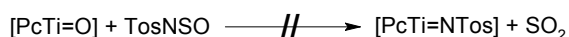


Die Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit dem Sulfinylamin $\text{F}_5\text{C}_6\text{NSO}$ ergab erstaunlicherweise Difluoro-titan-phthalocyanin als Produkt.



Später in der Arbeit wird eine gezielte Methode zur Darstellung des $[\text{PcTiF}_2]$ vorgestellt (3.7.3).

Auch mehrere Reaktionen mit anderen, unfluorierten Sulfinylaminen zeigten keine Bildung der Imidokomplexe.



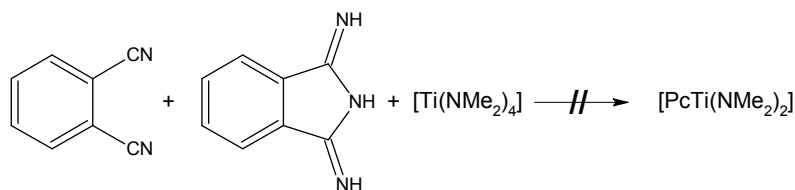
Wie sich später zeigte, eignen sich allerdings aromatische Isocyanate zur Synthese der Imido- und Ureatokomplexe.

3.1.2. Reaktionen zur Synthese axial substituierter Metall-Phthalocyanine der 4., 5. und 6. Gruppe

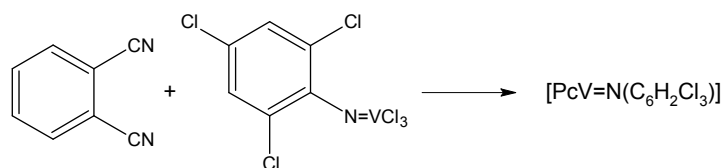
Eine weitere gängige Strategie zur Gewinnung von axial substituierten Phthalocyaninen ist die Einführung des axialen Liganden zusammen mit dem Metall bei der eigentlichen Phthalocyaninbildung. Als Edukte verwendet man meist Phthalodinitril und einen geeigneten Metall-Precursor und führt unter Ausnutzung des Templateffektes das Metall samt axialen Liganden bei der Phthalocyaninbildung ein. Des Weiteren interessierte uns auch, ob Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe für diese Synthesemethode geeignet sind.

Bisherige Ergebnisse hatten gezeigt, dass Titan sehr wohl Phthalocyaninkomplexe mit axialen Liganden bildet.

Umsetzungen von Phthalodinitril mit 1,3-Diiminoisoindolin und Titantetrakisdimethylamid bilden als Hauptprodukt metallfreies Phthalocyanin. Titan wurde nicht in das Phthalocyanin eingebaut.



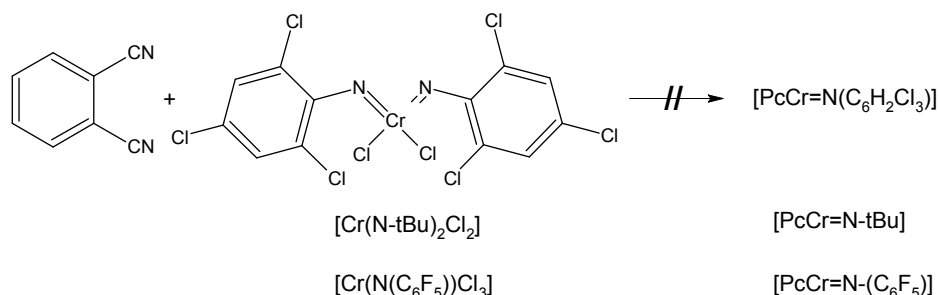
Die Umsetzung eines Vanadium-Chloro-Imidokomplexes mit Phthalodinitril bei 220 °C in der Schmelze zeigte uns, dass diese Synthesestrategie prinzipiell viel versprechend ist.



Im Massenspektrum war eindeutig das gewünschte Produkt zu erkennen. Jedoch wirkte der Vanadium-Chloro-Komplex derart stark chlorierend, dass das Phthalocyaningerüst gleich mehrfach chloriert wurde. Das EI-Spektrum zeigt die Fragmente $[\text{PcV} + \text{Cl}]^+$ (598), $[\text{PcV} + 3\text{Cl}]^+$ (668), $[\text{M} + \text{Cl}]^+$ (792), $[\text{M} + 2\text{Cl} - 1\text{H}]^+$ (825) und $[\text{M} + 3\text{Cl} - 2\text{H}]^+$ (861). Als weiteres Produkt neben $[\text{PcV(IV)}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ ist die Bildung von $[\text{PcV(V)}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}]$ nicht auszuschließen. Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte wurde auf eine weitere Verifizierung durch z.B. EPR-Messungen verzichtet.

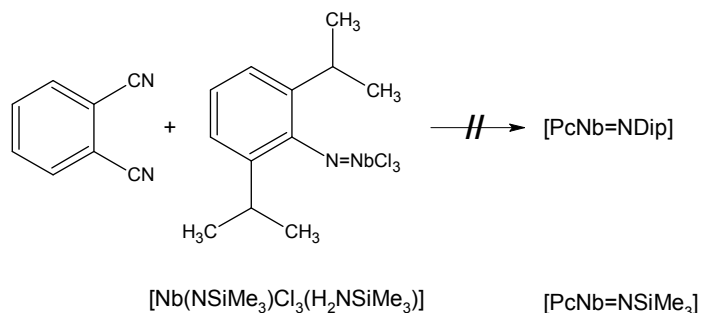
Auch eine Entschärfung der Reaktionsbedingungen durch Zugabe eines hochsiedenden Lösungsmittels wie z.B. 1-Chlornaphthalin änderte nichts an der Chlorierung des Ringsystems. Ein Abfangen des Chlorradikals durch Triphenylphosphin zeigte nicht den erhofften Erfolg. Im EI-Spektrum waren neben dem Moleküllenpeak $[\text{PcV}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ die Fragmente $[\text{PcV} + \text{Cl}]^+$ (598) und $[\text{M} + 5\text{Cl} - 4\text{H}]^+$ (935) zu sehen.

Folgende Reaktionen mit Chrom-Precursor-Komplexen lieferten nur minimalen Umsatz. Der Zielkomplex konnte nicht nachgewiesen werden. EI-Massenspektren der Rohprodukte zeigten Spuren von PcCr -Fragmenten und deren chlorierten Fragmenten: $[\text{PcCr}]^+$ (564), $[\text{PcCr} + \text{Cl}]^+$ (600) und $[\text{PcCr} + 2\text{Cl} - 1\text{H}]^+$ (633). Die Bildung des Komplexes $[\text{PcCrCl}_2]$ ist nicht gänzlich auszuschließen, jedoch lässt der Vergleich mit den chlorfunktionellen Imido-vanadiumkomplexen auch hier auf zusätzliche Ringchlorierung schließen. Als weiteres Produkt neben $[\text{PcCr(IV)}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ ist die Bildung von $[\text{PcCr(V)}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}]$ auch hier nicht auszuschließen.



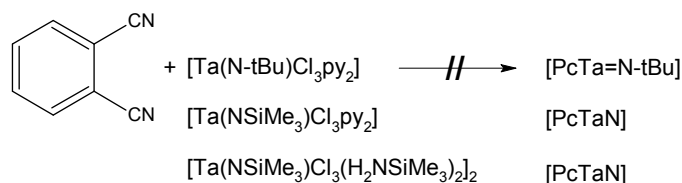
Die chlorfunktionellen Imido-Chrom(VI)-Komplexe zeigen erwartungsgemäß ähnliche chlorierende Eigenschaften wie die Vanadiumvertreter.

Die Bildung eines Imido-Chrom-Phthalocyaninkomplexes scheint allerdings mit dieser Methode nicht möglich zu sein. Vielmehr scheint es zu einer unselektiven Zersetzung des Chrom-Precursors zu kommen.

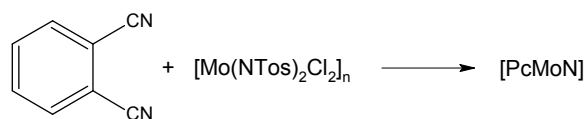


Niob-Chloro-Imidoverbindungen bilden in geringer Ausbeute PcH_2 und das Hydrolyseprodukt $[\text{PcNb}=\text{O}]$.

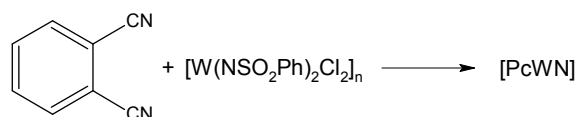
Umsetzungen mit Tantal-Chloro-Verbindungen führten überhaupt nicht zu Phthalocyaninen.



Die Umsetzung von Molybdän-Chloro-Sulfonylimidoverbindungen in der Schmelze (220 °C) über 20 min zeigte erste Erfolge. Das gewünschte Produkt konnte massenspektrometrisch (EI) nachgewiesen werden.



Die analoge Umsetzung mit Wolfram-Chloro-Sulfonylimidoverbindungen zeigte ebenfalls das Produkt im Massenspektrum.



Diese Synthesestrategie wurde in der Arbeitsgruppe anschließend unter anderem von W. Darwish⁵⁰ mit entsprechenden Metall-Chloro-Imidoverbindungen zur Synthese der jeweiligen Imido- bzw. Ureatokomplexe weiterverfolgt. Die Umsetzung von Phthalodinitril mit $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]$ in der Schmelze zu $[\text{PcWN}]$ ist in der Literatur bekannt.⁹⁷

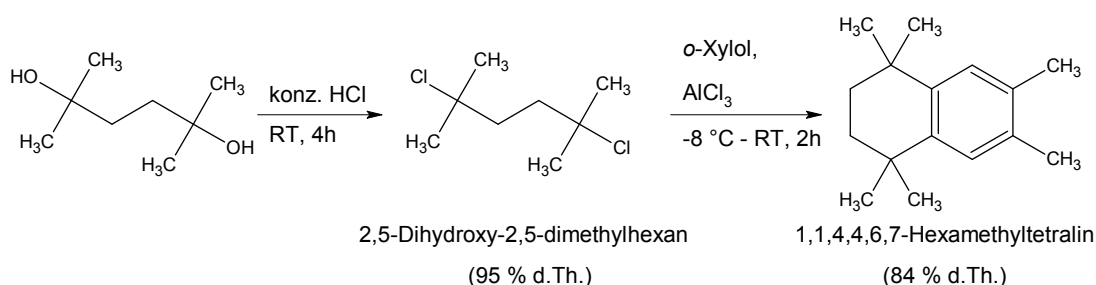
3.2. Organische Liganden

Um die Erfolge der Arbeitsgruppe bei der Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit aromatischen Isocyanaten zu den entsprechenden Imido- und Ureatokomplexen zu erweitern, bestand unser vorrangiges Interesse, diese Methode auf lösliche Phthalocyanine zu erweitern. Hierzu wurden eine Reihe substituierter Phthalodinitrile synthetisiert, um die entsprechenden Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe darzustellen.

Die Charakterisierung durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie (EI) und Elementaranalyse (CHN) erfolgt im Experimententeil.

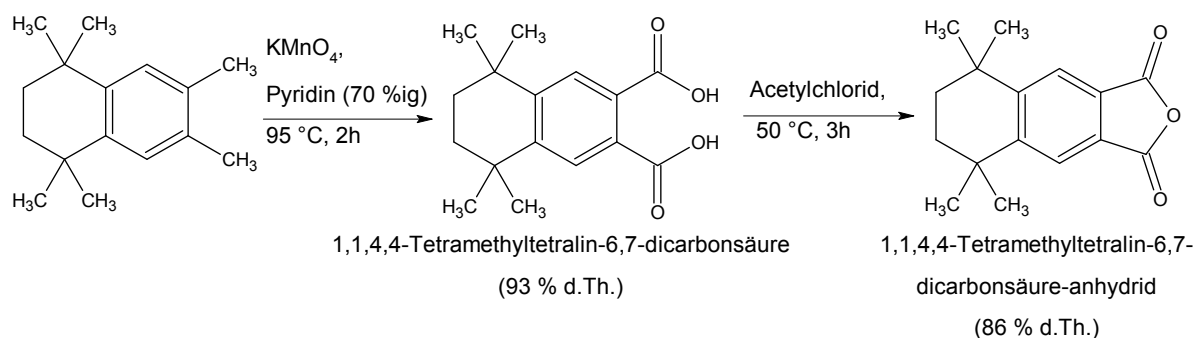
3.2.1. 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin

6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin kann über sieben Stufen aus käuflichen 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan und o-Xylol synthetisiert werden.^{98,99,100} Die in der Literatur beschriebenen Synthesen wurden teils leicht verändert, um höhere Ausbeuten bzw. höhere Reinheit zu erhalten.

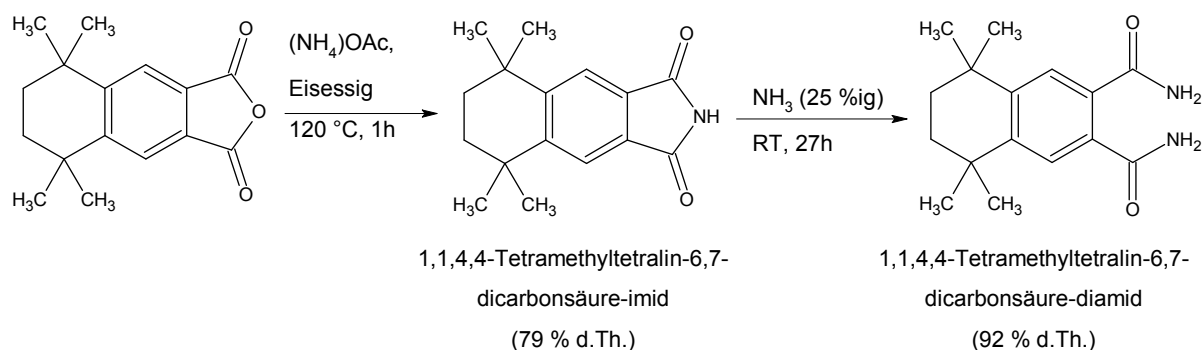


Bei der ersten Stufe werden die zwei Hydroxygruppen des 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexans in konzentrierter Salzsäure durch Chlor substituiert. Der Ansatz kann einfach im großen Maßstab durchgeführt werden. Größere Mengen Produkt lassen sich am besten durch Lösen in Hexan und anschließendes Verwerfen der wässrigen Phase gewinnen. Die Ausbeuten liegen hier bei 95 % d.Th. Umkristallisieren aus Hexan ist auch möglich, aber für die Folgereaktionen nicht nötig.

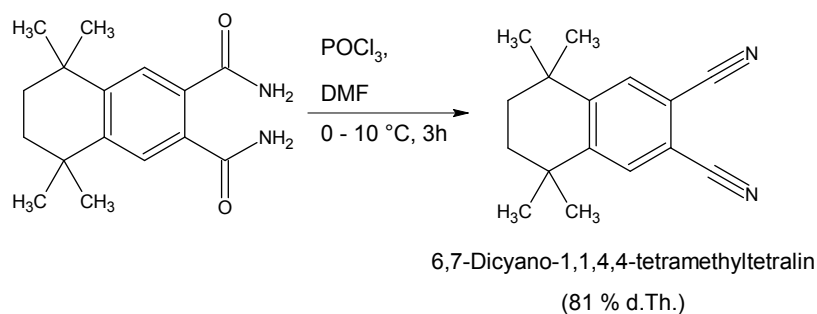
Bei der anschließenden Friedel-Crafts-Alkylierung muss das Edukt absolut wasserfrei sein. Dabei dient o-Xylol als Reaktand sowie als Lösungsmittel. Hier liegen die Ausbeuten bei 84 % d.Th. Durch Umkristallisieren in Ethanol kann das Produkt noch weiter gereinigt werden.



Durch KMnO_4 in wässrigem Pyridin lassen sich die beiden Methylgruppen am Benzolring oxidieren. Die exotherme Reaktion startet meist kurz nach Erreichen des Schmelzpunktes des Hexamethyltetralins. Ansätze um 70 mmol Tetralin lassen sich bei ausreichender Gefäßgröße aber noch gut durchführen. Die Ausbeute liegt hier bei 93 % d.Th. Die entstandene Dicarbonsäure lässt sich durch Erhitzen unter Rückfluss in Acetylchlorid innerhalb von 3h in das Anhydrid überführen. Das Edukt muss trocken und das Acetylchlorid sollte destilliert sein. Die Ausbeute liegt bei 86 % d.Th.



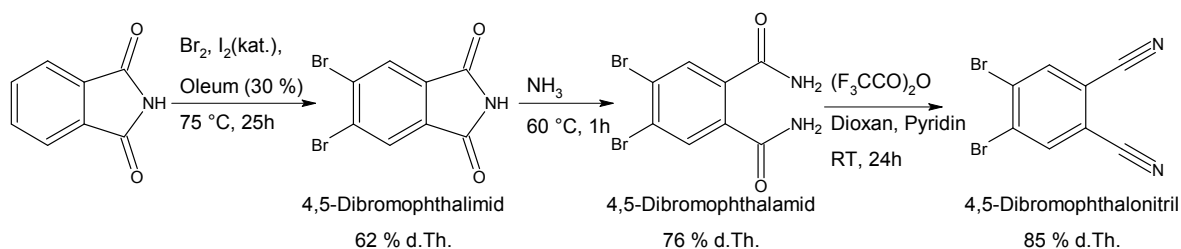
Eine Lösung vom Ammoniumacetat in Eisessig überführt das Anhydrid in das entsprechende Imid mit einer Ausbeute von etwa 79 % d.Th. Durch konzentrierte Ammoniaklösung erhält man das Diamid mit etwa 92 % d.Th. Hierbei ist eine möglichst hohe Konzentration des Ammoniaks sehr wichtig.



Bei der letzten Stufe wird das Diamid durch das Vilsmeier-Reagenz formal dehydratisiert und man erhält das 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit einer Ausbeute von 81 % d.Th. Die Gesamtausbeute der Synthese über sieben Stufen beträgt etwa 37 % d.Th.

3.2.2. 4,5-Dibromophthalonitril

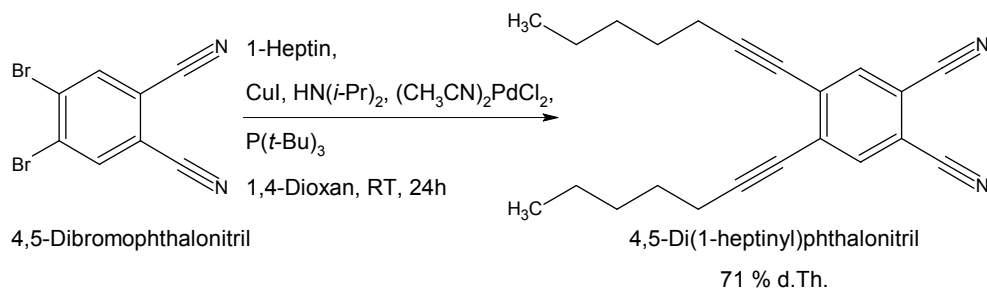
4,5-Dibromophthalonitril lässt sich ausgehend von Phthalimid über 3 Stufen synthetisieren.¹⁰¹



Die Bromierung des Phthalimids gelingt unter drastischen Bedingungen in Oleum (30 % SO_3). Die Ausbeute liegt bei 62 % d.Th. Das Produkt kann durch Umkristallisieren aus Aceton sauber gewonnen werden. Das Phthalamid erhält man durch wässrige, konzentrierte Ammoniaklösung bei 60°C in einer Stunde mit einer Ausbeute von etwa 76 % d.Th. Die Umsetzung zum 4,5-Dibromophthalonitril erfolgt mit Trifluoressigsäureanhydrid mit einer Ausbeute von 85 % d.Th.

Die Gesamtausbeute über die vier Stufen liegt bei etwa 40 % d.Th.

3.2.3. 4,5-Di(1-heptyl)phthalonitril

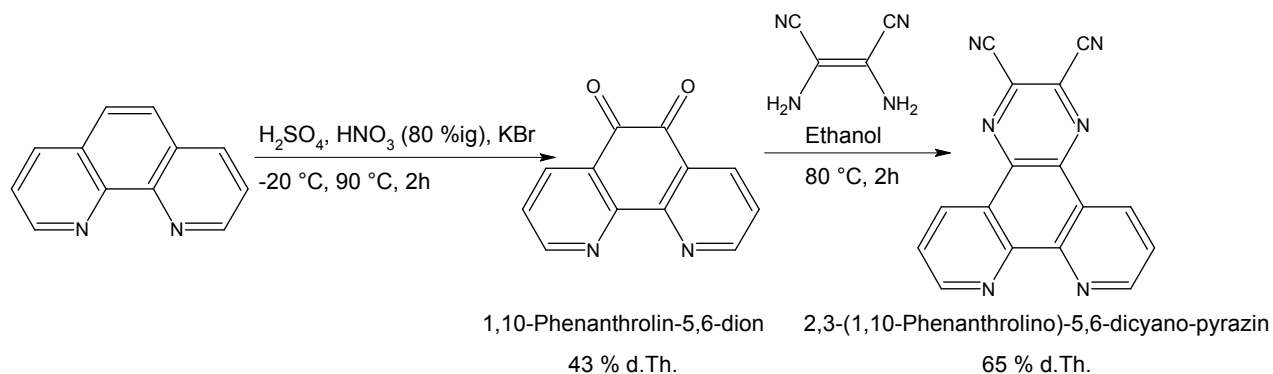


Über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung lässt sich in Anlehnung an Lit.^{101, 102} 4,5-Di(1-heptyl)phthalonitril darstellen. Die relativ hohe Ausbeute von 71 % d.Th. konnte erst bei der Verwendung von PtBu_3 erreicht werden. Verwendet man das Standardphosphin PPh_3 , die angegebene Literatur verwendet TEA und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, gelangt man zu Ausbeuten von unter 3 % d.Th.

Die Gesamtausbeute ausgehend vom Phthalimid liegt bei etwa 28 % d.Th.

3.2.4. 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin

2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin wird über 2 Stufen in einer Gesamtausbeute von etwa 28 % d.Th. ausgehend vom käuflichen 1,10-Phenanthrolin-monohydrat synthetisiert.^{103, 104} Die in der Literatur angegebene Synthese musste jedoch modifiziert werden.

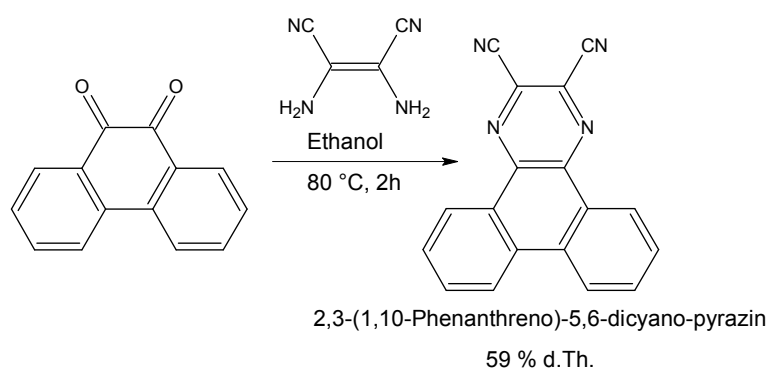


Bei der ersten Stufe ist besonders auf die niedrige Temperatur zu achten. Die beiden Säuren müssen vorgekühlt sein und werden am besten langsam an der gekühlten Kolbenwand entlang zugetropft. Die Salpetersäure wurde aus konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat durch Destillation gewonnen und frisch verdünnt. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von etwa 43 % d.Th. erhalten. Anschließende Umsetzung mit Diaminomaleonitril führt zum 2,3-(1,10-phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin in einer Ausbeute von 65 % d.Th.

Die Gesamtausbeute der Synthese über zwei Stufen beträgt etwa 28 % d.Th.

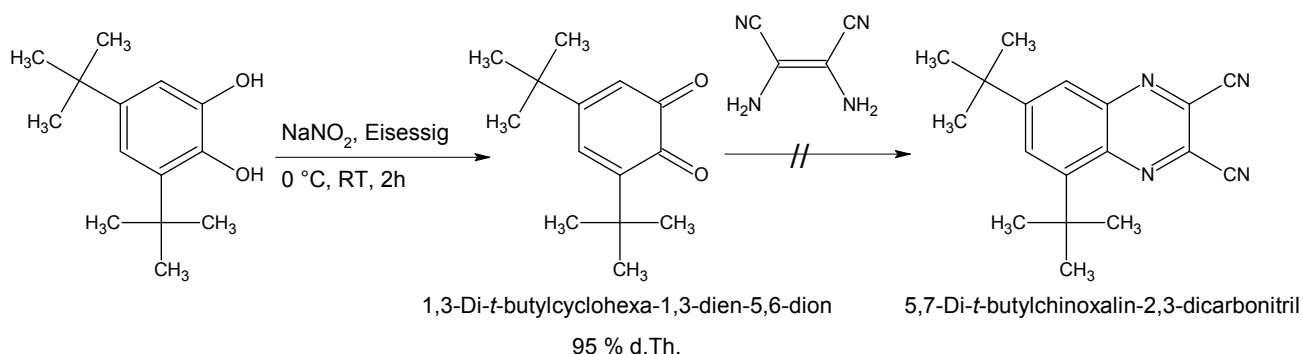
3.2.5. 2,3-Phenanthreno-5,6-dicyano-pyrazin

Die Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Diaminomaleonitril in wasserfreiem Alkohol bildet mit einer Ausbeute von etwa 59 % d.Th. 2,3-Phenanthreno-5,6-dicyano-pyrazin (In Anlehnung an¹⁰³).



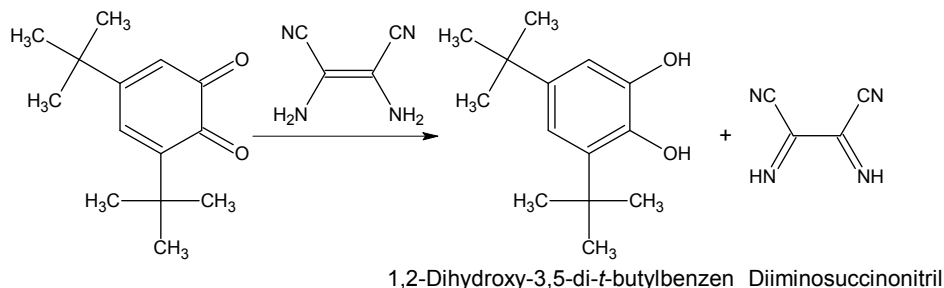
3.2.6. 5,7-Di-*t*-butylchinoxalin-2,3-dicarbonitril

Ziel war die Synthese von 5,7-Di-*t*-butylchinoxalin-2,3-dicarbonitril über 2 Stufen.



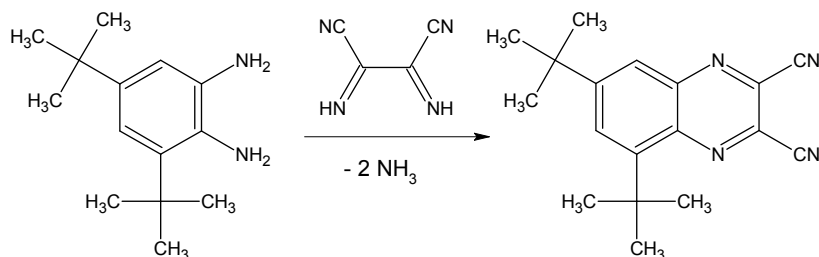
1,2-Dihydroxy-3,5-di-*t*-butylbenzen lässt sich in hoher Ausbeute (95 % d.Th.) mit Natriumnitrit in Eisessig zu dem entsprechenden o-Chinon oxidieren. Die geplante weitere Umsetzung mit Diaminomaleonitril gelang nach mehreren Versuchen jedoch nicht. Weder der Ausschluss des Kondensationsproduktes Wasser, noch verschiedene saure Reaktionsmedien unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel zeigten Erfolg.

Bei neutralen Bedingungen in Ethanol findet sogar ausschließlich eine Redoxreaktion zu 1,2-Dihydroxy-3,5-di-*t*-butylbenzen und Diiminosuccinonitril statt.



Dieses Problem findet sich in der Literatur bei ähnlichen Umsetzungen. So tritt bei der Reaktion von 1,2-Naphthochinon mit Diaminomaleonitril ebenfalls hauptsächlich die Redoxreaktion auf.¹⁰⁵

Eine denkbare alternative Synthese wäre die Umsetzung von 1,2-Diamino-3,5-di-*t*-butylbenzen mit dem Diiminosuccinonitril. Diese Reaktion ist in der Literatur für die Darstellung von 5,8-Dimethoxychinoxalin-2,3-dicarbonitril bekannt.¹⁰⁶



3.3. Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe dienen als Ausgangsverbindungen für die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Imido- und Ureatokomplexe. Die in diesem Kapitel vorgestellten Oxo-Komplexe wurden hier entweder erstmals synthetisiert oder erstmals nach der hier verwendeten Methode dargestellt. Die Verbindungen werden mit dem literaturbekannten $[\text{PcTi=O}]$ verglichen.

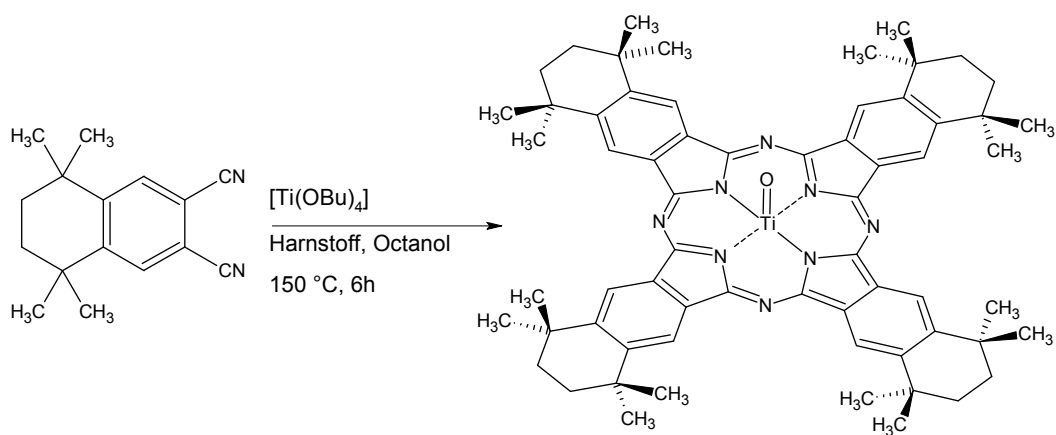
Die Synthesen erfolgen in der Regel in Anlehnung an die bewährte Methode von Pac *et al.*²¹ für $[\text{PcTi=O}]$ und wurden in den Mengenverhältnissen, Reaktionstemperaturen und -zeiten auf das Zielmolekül zugeschnitten und optimiert. Es zeigte sich, dass das Temperaturfenster für selektive Umsetzungen sehr eng ist. Zu hohe Temperaturen führen zu einer Zersetzung des Produktes, eine zu niedrige Reaktionstemperatur führt hingegen zu keinerlei Umsatz.

Die Aufarbeitung erfolgte jeweils an die unterschiedlichen Löslichkeiten der gebildeten Phthalocyanine angepasst.

Wie erwartet, liegen die Ausbeuten bei den substituierten Phthalocyaninen deutlich niedriger. Andere Synthesewege, wie zum Beispiel eine Reaktionsführung mit Titanchloriden, führen zu stark verunreinigten Produkten und sind in der Durchführung wesentlich aufwändiger.

3.3.1. Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$

Eines der Hauptthemen dieser Arbeit ist die Gewinnung von neuen Derivaten des erstmals dargestellten Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazins $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$.



Die Synthese erfolgt ausgehend vom 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ in 1-Octanol bei 150 °C über 6h. Jedoch sind die Ausbeuten, wie für alle ringsubstituierten Phthalocyanine bekannt, recht niedrig. So erhält man $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ in Ausbeuten von 28 bis 34 % d.Th. als intensiv grünes Pulver.

^1H -NMR-Spektroskopie

$[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 9.62 ppm für die aromatischen Protonen auf. Die $-\text{CH}_2-$ Protonen des $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ zeigen zur einen Hälfte in Richtung der $-\text{Ti}=\text{O}$ -Gruppe (endo), die sich aus dem planaren Ring hervorhebt, und stehen zur anderen Hälfte auf der abgewandten Seite (exo) zur Titanylfunktion. Darüberhinaus ist bei Raumtemperatur ein dynamischer Konformationswechsel des Sechsrings zu erwarten. Dies zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum in einem breiten Singulett bei 2.07 ppm. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen stehen in beide Richtungen weiter aus der Phthalocyaninebene hervor. Für die endo- und exo-Methylgruppen werden zwei Singulets bei 1.88 und 1.80 ppm beobachtet. Das Integralverhältnis ist wie erwartet 8/16/24/24.

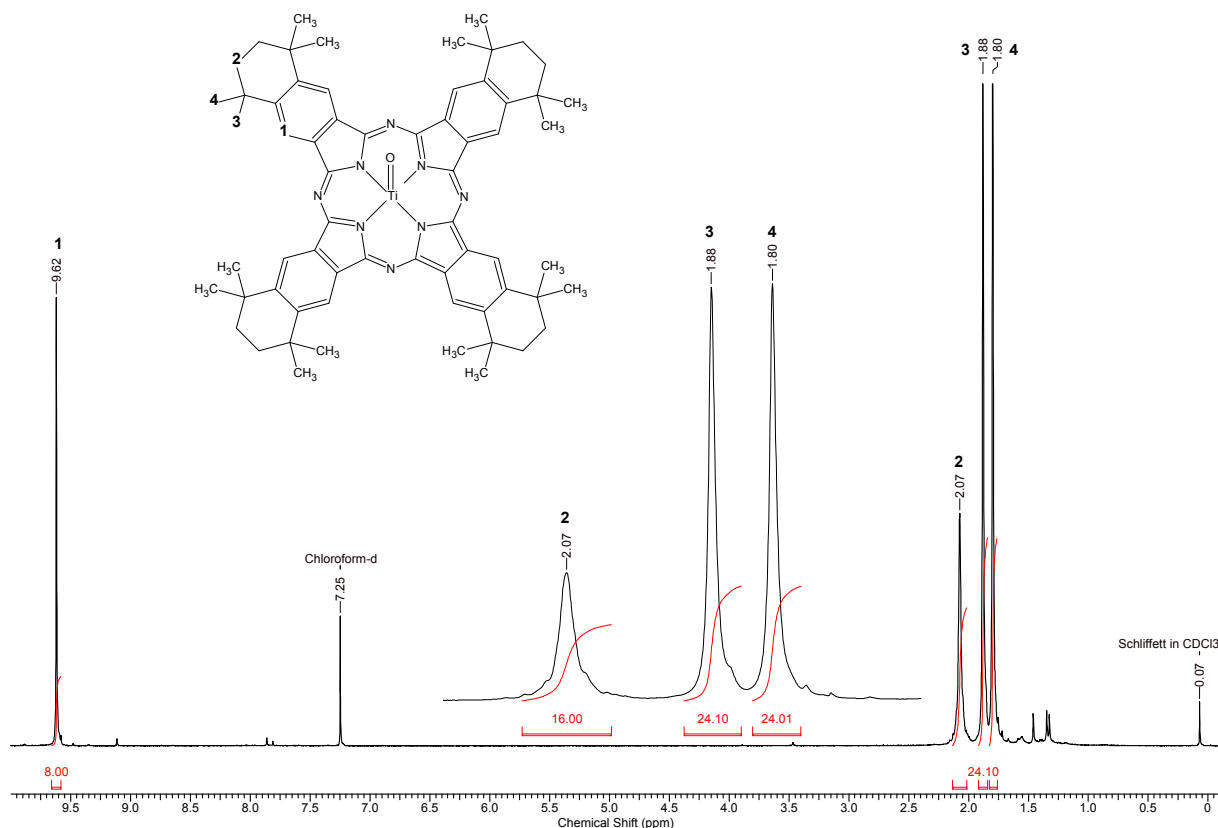


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die gute Löslichkeit des $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ in Chloroform lässt auch die Aufnahme und Interpretation von ^{13}C -NMR-Spektren zu. Das Spektrum zeigt die erwarteten vier Signale im aromatischen Bereich (152.2, 149.4, 135.1, 121.9 ppm) und weitere vier aliphatische Signale (36.1, 35.4, 33.0, 32.9), wobei die endo- und exo-Methylgruppen etwas unterschiedlich verschoben auftreten.

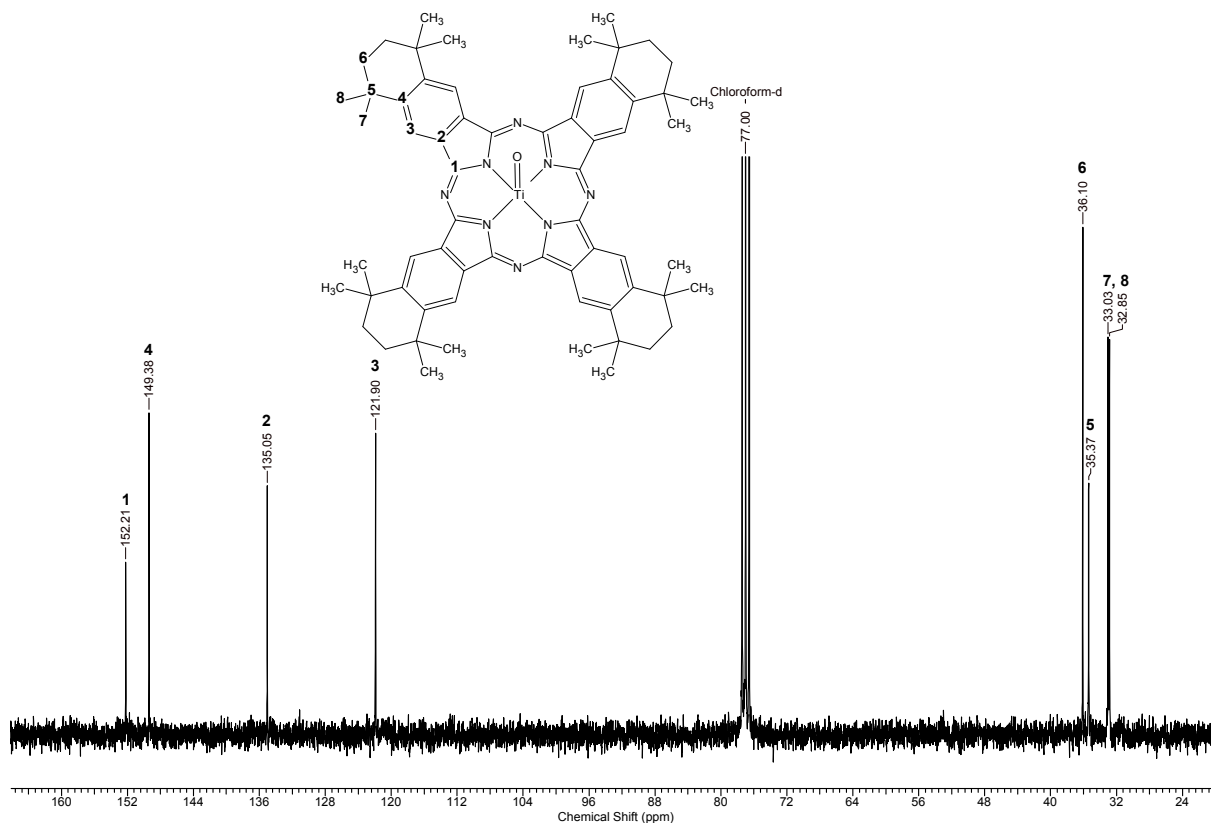


Abb. 19: ^{13}C -NMR-Spektrum (75.48 MHz, CDCl_3) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigen den Molekülionenpeak $m/z = 1017$. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeaks stimmt sehr gut mit dem berechneten Muster überein (Abb. 20).

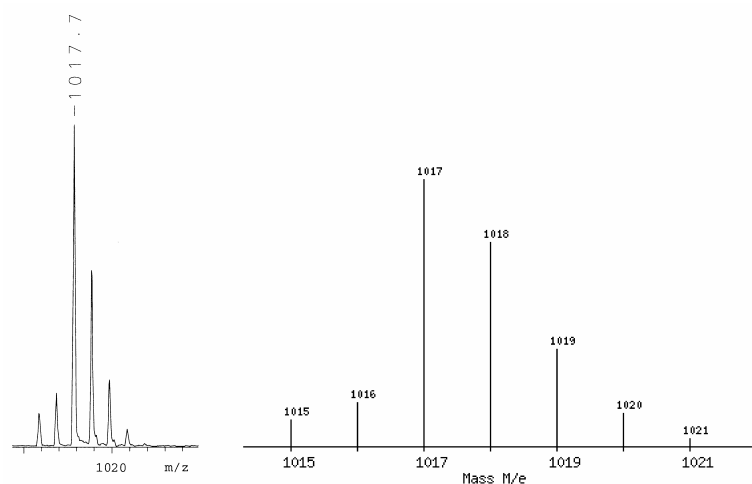


Abb. 20: Gemessenes (MALDI-TOF) und berechnetes Isotopenmuster für $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ ($\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{OTi}$).

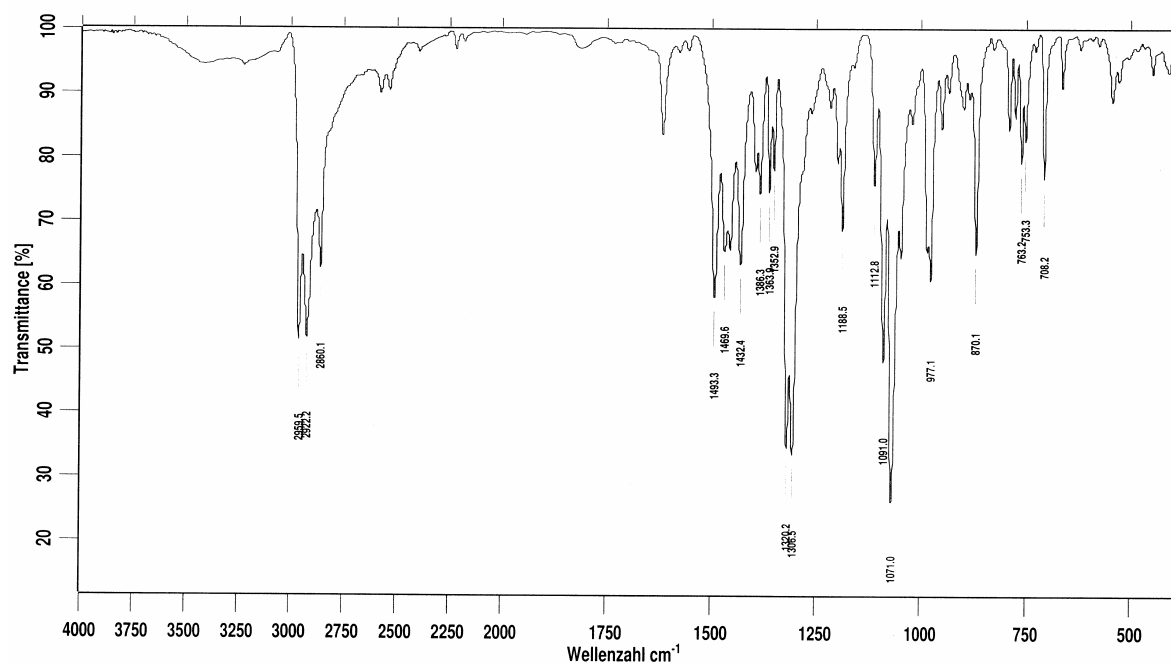
Infrarotspektroskopie

Die für das unsubstituierten Phthalocyanin bekannten Banden (Siehe 1.8.1) finden sich zum Großteil wieder, wobei einige Banden eine deutliche Verschiebung erfahren haben, andere kaum. Zum Vergleich in Klammern Banden von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ eigener Messung: 1616w (1609m), 1493 (1489m), 1320s (1332s), 1306s, 1188w (1286w), 1113w (1119s), 1071s (1071s), 870m (893m), 763w (782w), 753w (752m) und 708m (732s) cm^{-1} .

Bei den neuen Banden fallen besonders die Banden der C-H-Valenzschwingung der $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$ -Gruppen des Tetramethyltetralins bei 2959s, 2922s und 2860m cm^{-1} auf.

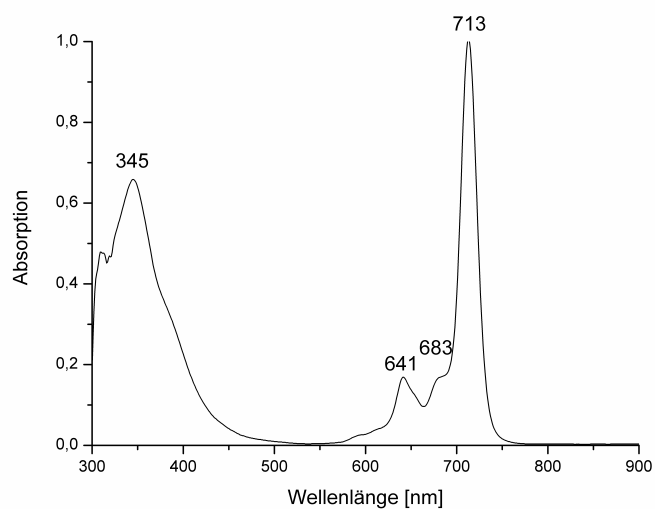
Die Bande $\tilde{\nu}(\text{Ti}=\text{O})$ liegt bei 977 cm^{-1} .

Eine Übersicht über die Ti=O Banden aller neu dargestellten Oxo-Phthalocyaninkomplexe gibt Tabelle 2 im Abschnitt 3.3.10.

Abb. 21: IR-Spektrum (KBr) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (Abb. 22, 7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 1) zeigt ein charakteristisches Spektrum für einen Phthalocyaninkomplex mit D_{4h} -Symmetrie. Die B-Bande liegt bei 341 nm und die Q-Bande bei 713 nm. Im Vergleich zu $[\text{PcTi}=\text{O}]$ zeigt die Q-Bande eine bathochrome Verschiebung von 15 nm, die B-Bande eine von 13 nm. Eine Übersicht über alle neu dargestellten Oxo-Phthalocyaninkomplexe gibt Tabelle 2.

Abb. 22: UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für $C_{64}H_{72}N_8OTi$ zeigt für Stickstoff eine Abweichung von 0.25, für Kohlenstoff von 1.06 und für Wasserstoff eine von 0.08 %. Die Abweichung von Kohlenstoff ist zwar etwas höher, liegt aber für Phthalocyaninmetallkomplexe im Toleranzbereich.

Molekülstruktur

Durch Erhitzen in Dichlormethan und anschließendes vorsichtiges Überschichten mit Hexan konnten nach einigen Tagen Mikrokristalle von $[Pc^*Ti=O]$ gewonnen werden. Einige der Kristalle waren groß genug um röntgenographisch untersucht zu werden.

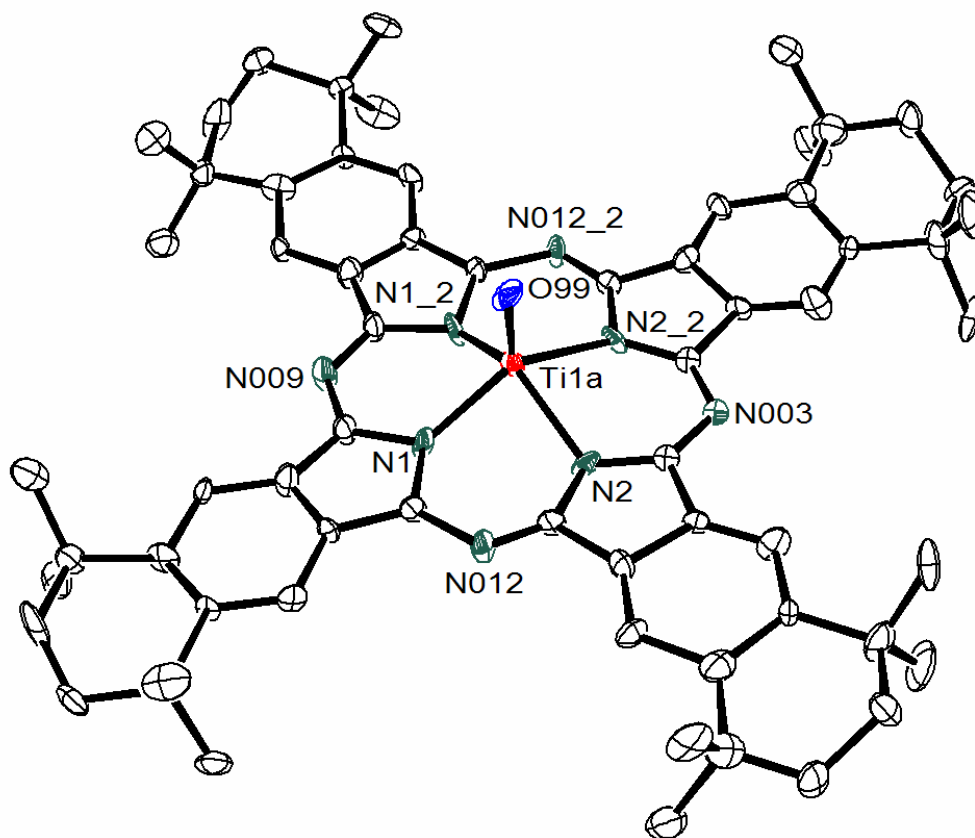


Abb. 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[Pc^*Ti=O]$ (30 % Ellipsoide).

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C 121$ mit $Z = 2$ (siehe auch 6 Kristallographischer Anhang). Der innere sechzehngliedrige C-N-Ring ist eben gebaut. Das Titanatom ragt um $0.755(2) \text{ \AA}$ aus der N_4 -Ebene heraus und sitzt somit oberhalb des Phthalocyaninliganden (out-of-plane).

Die vier inneren N-Atome und das O-Atom ergeben so eine quadratisch pyramidale Koordination. Bei [PcTi=O] (monoklin) liegt das Ti-Atom etwa 0.70 Å oberhalb der N₄-Ebene.²⁴ Der Abstand zwischen Titan- und Sauerstoff ist 1.645 Å. Vergleicht man diesen Abstand mit dem von [PcTi=O] (1.650 Å)²⁴ zeigt sich, dass die Bindungslänge nur marginal variiert. Der kurze Ti-O-Bindungsabstand zeigt deutlich Dreifachbindungsanteil. Nach Pauling¹⁰⁷ beträgt der Abstand einer Ti-O Einfachbindung etwa 2.06 Å, der einer Doppelbindung 1.82 Å und der einer Dreifachbindung 1.68 Å. Ursache für den Bindungsgrad über zwei ist eine Beteiligung der leeren d_{xz} und d_{xy} Orbitale des Ti-Atoms an der π -Bindung zu den besetzten p-Orbitalen des O-Atoms. Die Ti-N-Abstände entsprechen mit etwa 2.11 Å sehr gut den erwarteten Abständen für Einfachbindungen vergleichbarer Komplexe. In Oxo-titan(IV)-dimethyl-dihydrooctaethylporphin wird ein Ti-N-Abstand von 2.11 Å beobachtet.¹⁰⁸ Die N-Ti-N-Winkel liegen bei etwa 82.7 ° und sind somit ähnlich den Winkeln in [PcTi=O] mit etwa 84.8 °.²⁴

Ausgewählte Abstände in Å		Ausgewählte Winkel in °	
Ti(1a)-O(099)	1.646(12)	N(1)-Ti(1a)-N(1_2)	82.7(4)
N(1)-Ti(1a)	2.008(10)	N(1_2)-Ti(1a)-N(2_2)	81.8(2)
N(1_2)-Ti(1a)	2.050(10)	N(2_2)-Ti(1a)-N(2)	82.6(5)
N(2_2)-Ti(1a)	2.208(9)	N(2)-Ti(1a)-N(1)	83.7(2)
N(2)-Ti(1a)	2.171(8)	N(2)-Ti(1a)-N(1_2)	138.1(5)
		N(1)-Ti(1a)-N(2_2)	138.3(5)

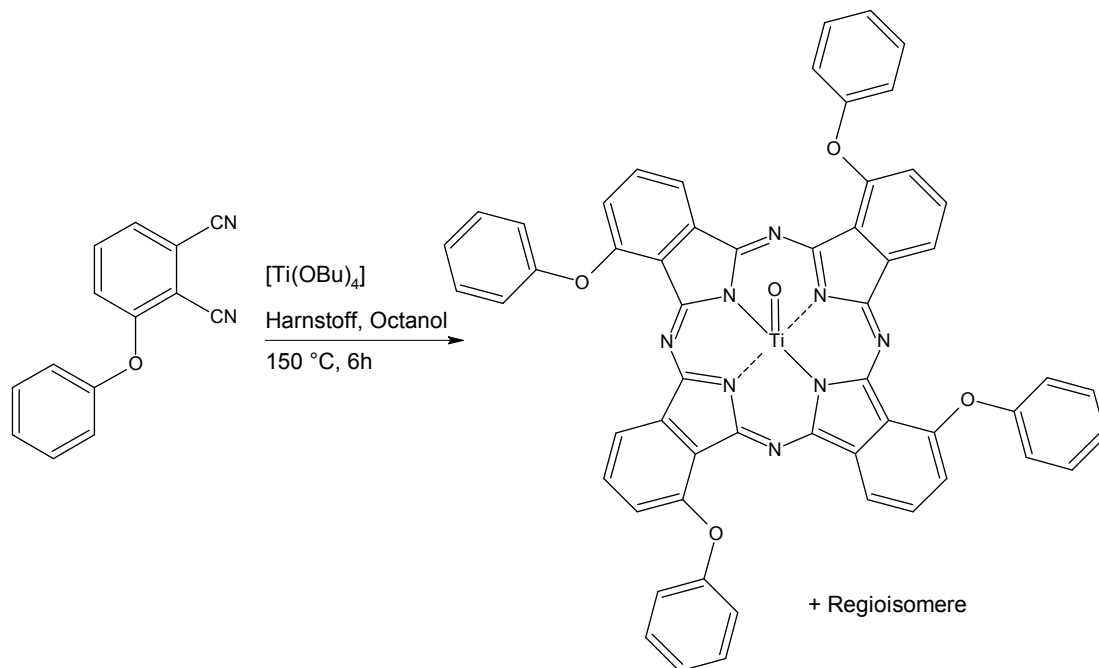
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von [Pc*Ti=O].

In der Peripherie des Moleküls kann man deutlich die endo- und exo-ständigen Methylgruppen sehen, die zur einen Hälfte auf der Phthalocyaninseite mit der Ti=O-Gruppe (endo) liegen und zur anderen Hälfte auf der abgewandten Seite (exo) liegen. Dies begründet auch noch mal die unterschiedlichen Verschiebungen der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum (1.88 und 1.80 ppm).

Das metallfreie Phthalocyanin Tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin [Pc*H₂] sowie seine Zink-, Kupfer- Vanadium- und Kobaltkomplexe wurden bereits von Mikhaleiko *et al.* dargestellt.^{109, 100} Die Metallkomplexe wurden hierbei durch die Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit den entsprechenden Metallhalogeniden synthetisiert.

Die Charakterisierung erfolgte lediglich durch UV/Vis-Spektroskopie und Elementaranalyse (CHN).

3.3.2. Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin [(PhO)₄PcTi=O]



Die Umsetzung von 3-Phenoxyphthalonitril mit $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ bei 150°C führt zu Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$. Die Isolierung und Aufreinigung gelingt durch Heißextraktion mit Methanol und Hexan, wobei das Produkt als Feststoff verbleibt und die Verunreinigungen herausgelöst werden. Die Ausbeute liegt bei etwa 35 % d.Th.

¹H-NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ (Abb. 24) zeigt ein kompliziertes Kopplungsmuster zwischen 9.03 – 7.09 ppm. Der Bereich lässt sich in drei Multipletts bei 9.03 – 8.33 (4), 8.00 – 7.73 (4) und 7.54 – 7.09 (24) ppm einteilen. Die Summe der Integrale ergibt die 32 Protonen der Zielverbindung. Ein vergleichbares Kopplungsmuster ist bei dem entsprechenden Ureatokomplex von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ zu beobachten (3.4.4.3).

Das ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes 3-Phenoxy-phthalonitril (Abb. 25) zeigt ein einfacher zu interpretierendes Spektrum. Die Protonen der Phenoxygruppe spalten in zwei Multipletts bei 7.59 – 7.44 (4) und 7.33 – 7.26 (1) ppm auf.

Die restlichen drei Protonen zeigen ein Multiplett zwischen 7.13 und 7.06 (3) ppm.

Das Kopplungsmuster des Edukts lässt sich aufgrund des starken Ringstromeffekts (1.8.3) des Phthalocyaninkomplexes nicht auf $[(\text{PhO})_4\text{PcTi=O}]$ übertragen.

Die Phthalocyaninprotonen sind deutlich tieffeldverschoben, wobei die Protonen direkt am Phthalocyaninring stärker verschoben werden als die Phenoxyprotonen. Auch die Position der Phenoxyprotonen bezogen auf die aromatische Ebene des Rings führt zu unterschiedlichen Verschiebungen. Das Integralverhältnis von 4/1/3 (Edukt) bzw. 16/4/12 wird nicht erhalten. Des Weiteren wirken sich etwaige Regioisomere auf das NMR-Spektrum aus.

Auf die Verteilung der Isomere kann hier kein Rückschluss gezogen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch den großen sterischen Anspruch eine C_{4h} -Symmetrie bevorzugt wird.

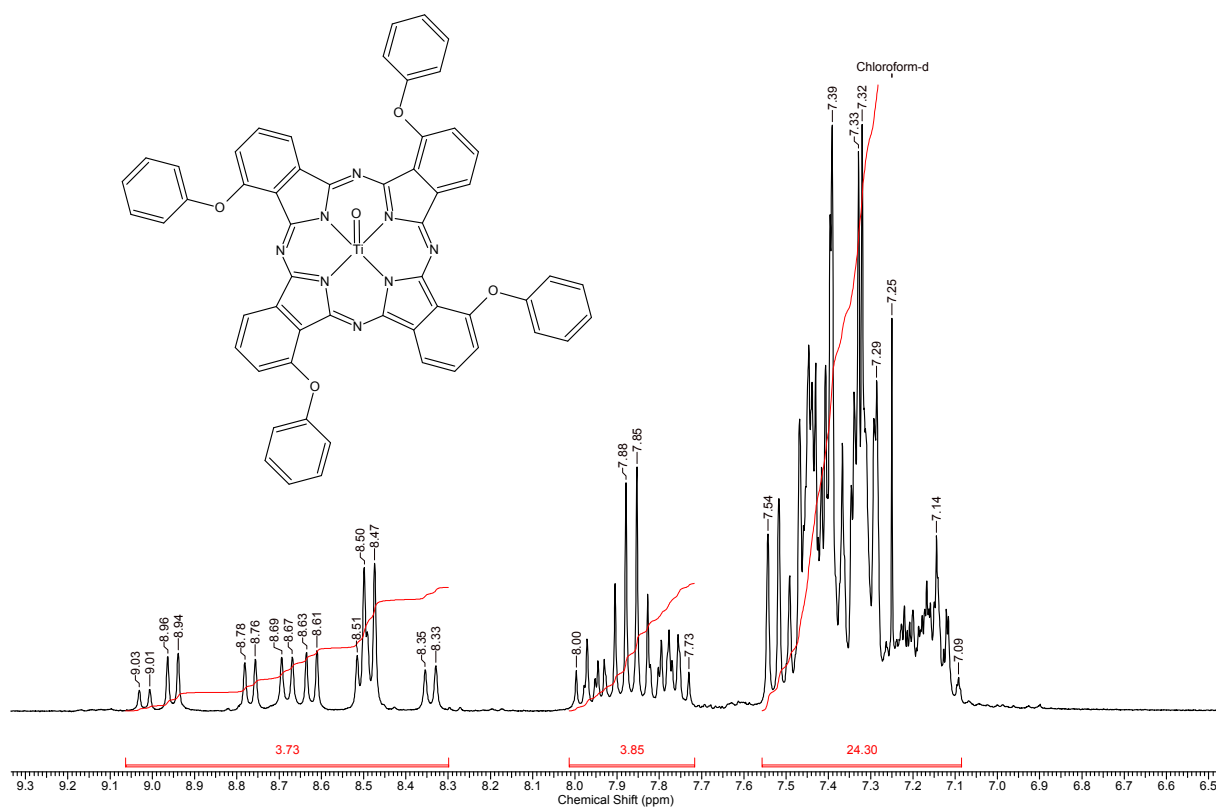


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi=O}]$.

Zum Vergleich das ^1H -NMR-Spektrum des Eduktes 3-Phenoxyphthalonitril:

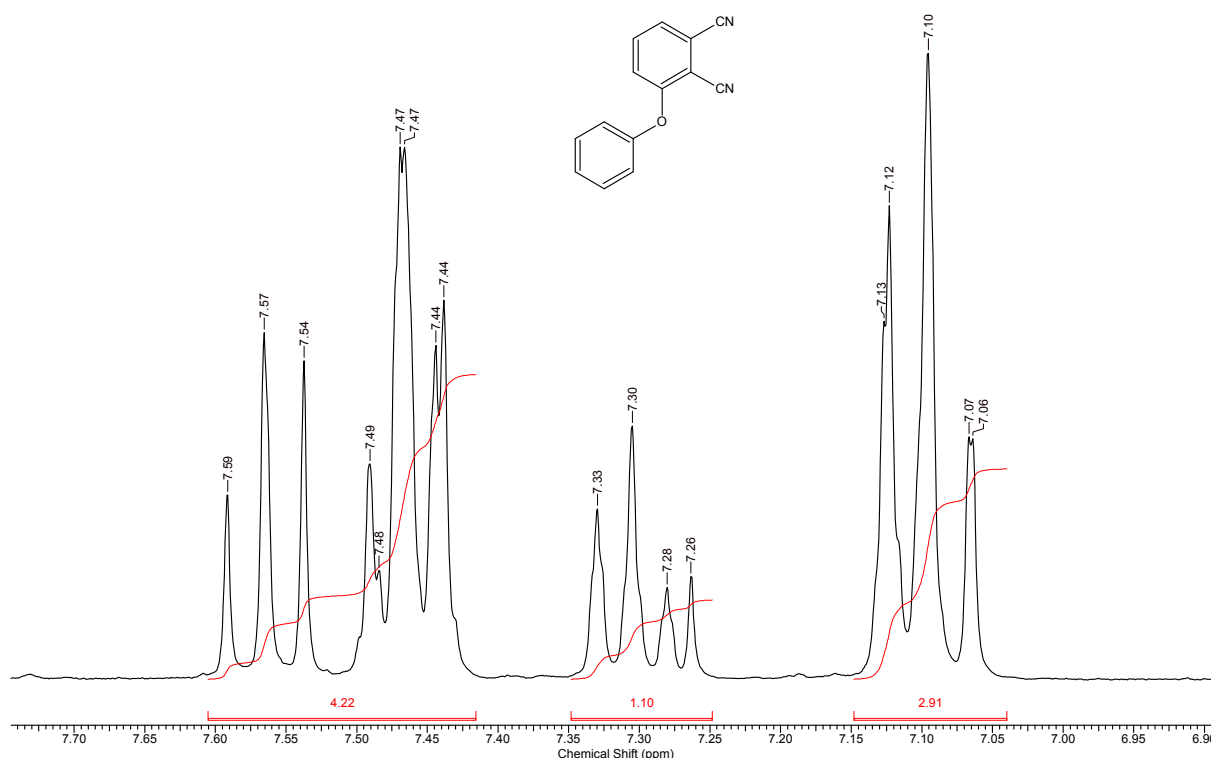


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von 3-Phenoxyphthalonitril

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak $m/z = 944$.

Infrarotspektroskopie

Die für das unsubstituierten Phthalocyanin bekannten Banden finden sich auch hier zum Großteil wieder. Jedoch ist eine deutliche Verbreiterung durch Überlagerung zu erkennen. Eine Verschiebung der meisten Banden ist auch zu beobachten. Zum Vergleich in Klammern Banden von $[\text{PcTi=O}]$ eigener Messung: 1730w, 1580s (1609m), 1481s (1489m), 1320s (1332s), 1249s (1286w), 1203s, 1165m, 1130s, 1116m (1119s), 1063s (1071s), 1023m, 974s, 883m (893m), (782w), 744s (752m), 688m (732s) und 480w cm^{-1} .

Die Aryl-H-Valenzschwingungen der Phenoxygruppen liegen bei 3035w cm^{-1} . Die Bande der Etherfunktionen liegt wahrscheinlich bei 1063 verdeckt.

Die Bande $\tilde{\nu}(\text{Ti=O})$ liegt bei 974 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

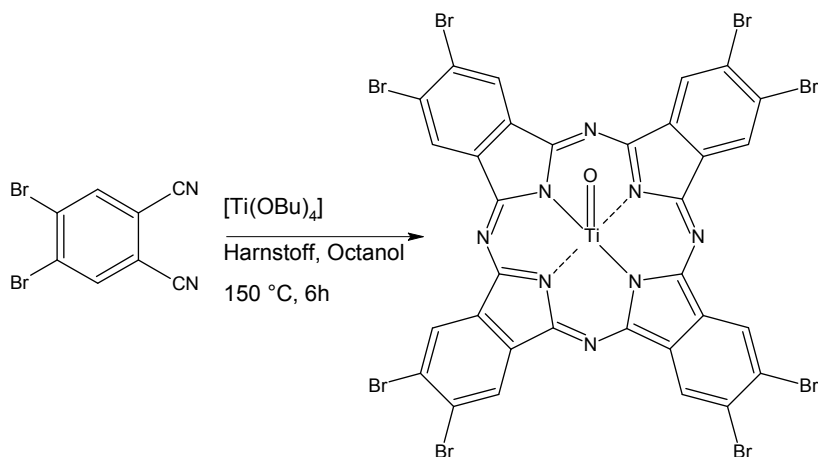
Das UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2) zeigt die B-Bande bei 335 nm und die Q-Bande bei 720 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 2). Beide Banden sind im Vergleich zum $[\text{PcTi}=\text{O}]$ deutlich bathochrom verschoben (Tabelle 2).

CHN-Analyse

Die gemessene CHN-Analyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{OTi}$ stimmt für Phthalocyaninkomplexe außerordentlich gut mit der Theorie überein. Stickstoff weicht um 0.02, Kohlenstoff um 0.62 und Wasserstoff um nur 0.05 % ab.

Metallfreie Phenoxyphthalocyanine und deren Kupfer-, Zink- und Kobaltkomplexe wurden bereits von Derkacheva *et. al.* 1980 vorgestellt.¹¹⁰ Mittlerweile sind unter anderem Eisen¹¹¹, Gallium¹¹², Indium¹¹² und Blei¹¹³ als Zentralatom bekannt. Mittlerweile wurde $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ auch durch die Umsetzung von 3-Phenoxyphthalonitril mit TiCl_4 in α -Chlornaphthalin dargestellt.¹¹⁴

3.3.3. Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$



Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$ erhält man unter gleichen Bedingungen. Bei der Aufreinigung können Toluol, Acetonitril, Methanol, Hexan und bei kürzerer Extraktionszeit Dichlormethan verwendet werden, um Verunreinigungen aus dem Produkt zu lösen. Die Ausbeute liegt bei etwa 63 % d.Th.

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak $m/z = 1207$.

Infrarotspektroskopie

Die für das unsubstituierte Phthalocyanin bekannten Banden finden sich zum Großteil wieder, wobei einige Banden eine deutliche Verschiebung erfahren haben, andere Banden kaum:

1642m (1609m), 1596m, 1542s, 1466m (1489m), 1428m, 1401m, 1373s, 1322s (1332s), 1282w (1286w), 1184w (1119s), 1063s (1071s), 889m (893m), 767m (782w), 629m (732s) und 421 cm^{-1} . Zum Vergleich in Klammern Banden von [PcTi=O] eigener Messung.

Die Aryl-Br-Banden liegen wahrscheinlich unter der verbreiterten Bande bei 1063 cm^{-1} .

Die Bande $\tilde{\nu}(\text{Ti}=\text{O})$ liegt bei 922 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Die Q-Bande liegt bei 714 nm. Die B-Bande lässt sich nicht bestimmen, da das verwendete Lösungsmittel α -Chlornaphthalin im Bereich der B-Bande selbst absorbiert (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 3).

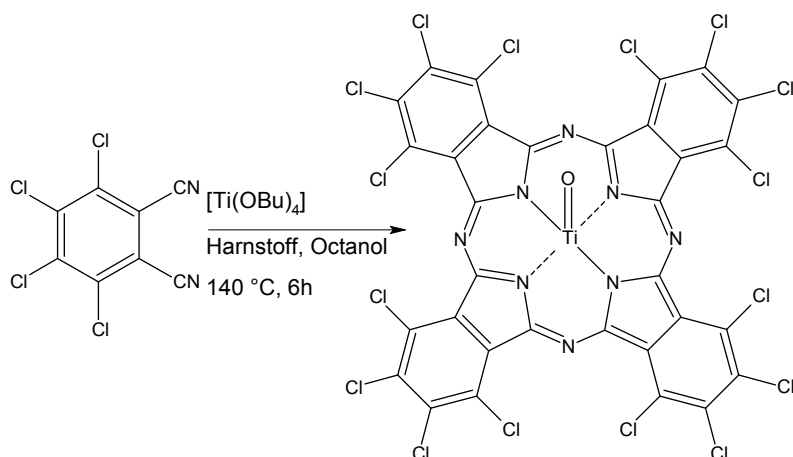
CHN-Analyse

Der Wert für Stickstoff weicht um 0.04, der für Kohlenstoff um 0.83 und der für Wasserstoff um 1.39 % ab. Die Werte liegen bis auf den Wert für Wasserstoff gut im Rahmen für Phthalocyaninkomplexe. Größere Abweichungen des Wasserstoffwertes bei halogenierten Verbindungen wird ebenfalls öfter beobachtet.

Die Abweichung des Wasserstoffgehaltes würde sich auch durch die Bildung von wasserstoffreicheren Nebenprodukten bei der Reaktion, wie zum Beispiel Br_8PcH_2 , erklären. Das UV/Vis-Spektrum zeigt jedoch eine scharfen Q-Bande die nicht aufgespaltet ist, wie es bei Br_8PcH_2 aus Symmetriegründen der Fall wäre (1.8.2).

Die erfolgreiche Umsetzung mit Tolylisocyanat (3.4.4.4) setzt ebenfalls $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$ als Edukt voraus.

Neben Blei-2,3-octa-bromo-phthalocyanin¹¹⁵ sind lediglich Silizium(IV)-octa-bromo-phthalocyaninkomplexe mit axialen Polyethylenglykolketten bekannt.¹¹⁶

3.3.4. Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin [$\text{Cl}_{16}\text{PcTi=O}$]

Tetrachlorophthalonitril lässt sich bei 140 °C zu Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin [$\text{Cl}_{16}\text{PcTi=O}$] umsetzen. Die Ausbeute liegt bei etwa 87 % d.Th.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 1127$.

Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum zeigt wieder Übereinstimmungen mit den bekannten Banden des Phthalocyaningerüsts (1.8.1):

1649s, 1617s (1609m), 1561m, 1536s, 1422m (1489m), 1376s, 1335m (1332s), 1308s, 1277m (1286w), 1191m, 1125w (1119s), 1103s (1071s), 917w (893m), 764m (782w), 742s (732s) und 451 cm^{-1} . Zum Vergleich in Klammern Banden von [PcTi=O] eigener Messung.

Die Aryl-Cl-Banden liegen wahrscheinlich im Bereich zwischen 1400 und 1050 cm^{-1} .

Die Bande $\tilde{\nu}(\text{Ti=O})$ liegt bei 917 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

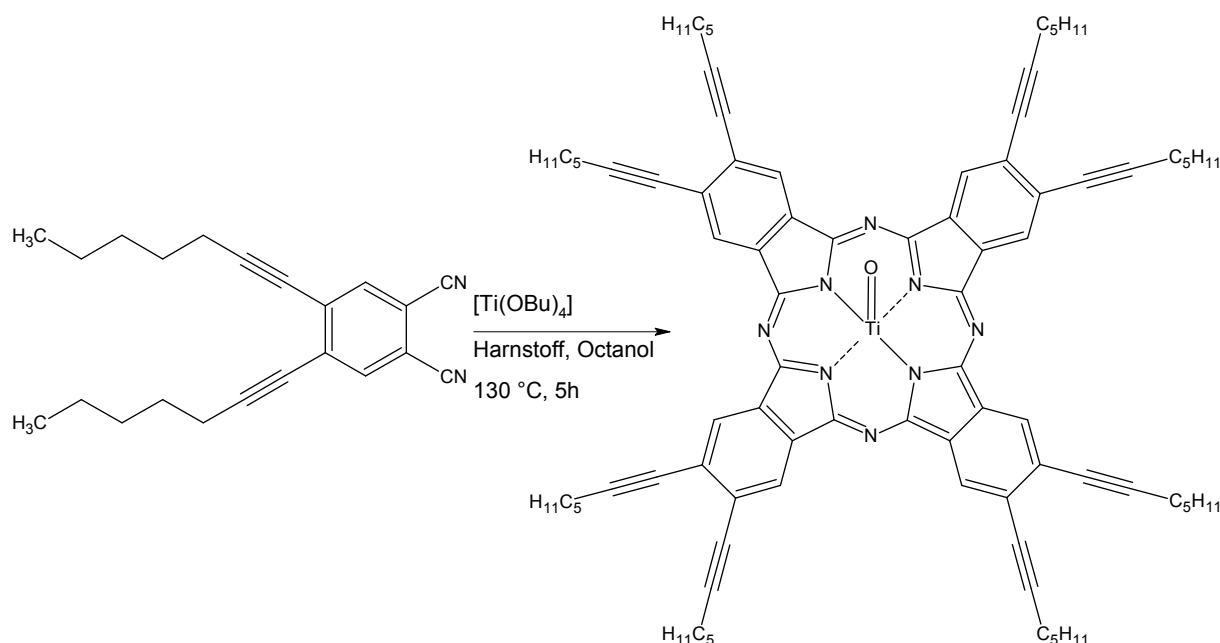
Das UV/Vis-Spektrum konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für [$\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{N}_8\text{OTi}$] zeigt für Kohlenstoff eine Abweichung von 0.43 und für Stickstoff eine von 2.11 %. Aufgrund der hohen Abweichung für den Stickstoffgehalt ist eine hohe Reinheit des Produktes nicht zu garantieren.

Hexadeca-chloro-phthalocyanine sind in der Literatur bekannte Vertreter peripher substituierter Phthalocyanine.¹¹⁷ So sind neben anderen Verbindungen Cu-, Al-, Co-, Li-, Si-, und Zn-Komplexe bekannten.^{118, 119} Die Darstellung von $[\text{Cl}_{16}\text{PcTi=O}]$ aus Tetrachlorophthalonitril und TiCl_4 durch Hydrolyse von $[\text{Cl}_{16}\text{PcTiCl}_2]$ wird in einem Patent der Mitsubishi Chemical Industries erwähnt.¹²⁰

3.3.5. Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin $[(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi=O}]$



Bei der Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin $[(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi=O}]$ muss die Reaktionstemperatur noch niedriger gewählt werden (130 °C). Eine zu hohe Temperatur führt nur zu Zersetzungsprodukten.

Die Reaktionszeit wird auch auf 5 h verkürzt. Die Aufreinigung erfolgt durch Extraktion mit Methanol und Acetonitril, wobei wieder das Produkt als Feststoff zurückbleibt. Die Ausbeute liegt bei etwa 9 % d.Th.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich ein breites Multiplett zwischen 2.74 und 0.26 ppm der 88 Protonen. Die acht aromatischen Protonen liegen bei 7.76 ppm in einem sehr breiten Singulett.

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak $m/z = 1329$.

Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum zeigt wieder Übereinstimmungen mit den bekannten Banden des Phthalocyaningerüsts (1.8.1): 1611w (1609m), 1444m (1489m), 1261s (1286w), 1099s (1119s), 1021s (1071s), 895w (893m), 800s (782w), 747w (732s) und 475 cm^{-1} . Zum Vergleich in Klammern die Banden von [PcTi=O] eigener Messung.

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ Bande liegt bei 2222 m cm^{-1} und die C-H Valenzschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen liegen bei 2959s , 2927s und 2856 m cm^{-1} .

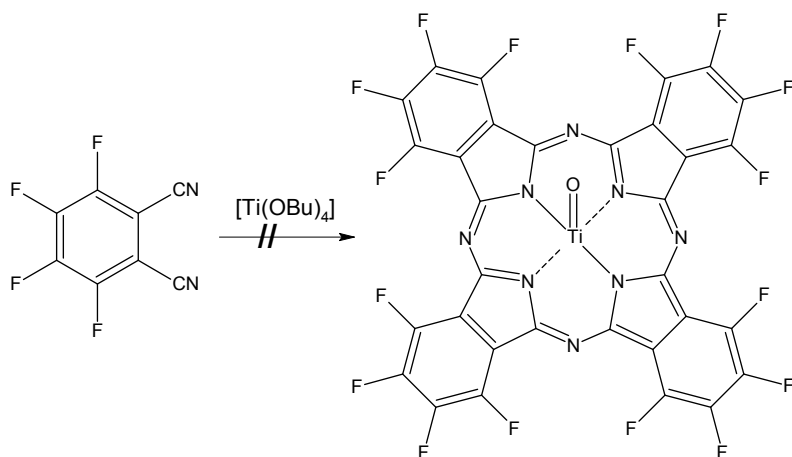
Die Bande $\tilde{\nu}(\text{Ti}=\text{O})$ liegt bei 895 m cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum zeigt die Q-Bande bei 709 nm und die B-Bande bei 354 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 4).

An 2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyaninen sind lediglich das metallfreie Phthalocyanin sowie der Zinkkomplex bekannt.¹⁰² Die Synthesen erfolgten über die Umsetzung von 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril mit Lithium in 1-Pentanol und anschließender Hydrolyse bzw. weiterer Umsetzung mit $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$.

3.3.6. Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-fluoro-phthalocyanin



Oxo-titan(IV)-hexadeca-fluoro-phthalocyanin $[\text{F}_{16}\text{PcTi}=\text{O}]$ konnte nicht durch die Umsetzung von Tetrafluorophthalonitril mit $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ dargestellt werden.

Bei einer Reaktionstemperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist die gelbliche Reaktionslösung auf keinerlei Umsatz hin. Erhitzt man auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, zeigt eine intensive schwarzgrüne Färbung neben einem weißen Rückstand die Bildung von Phthalocyaninfragmenten.

Das eigentliche Phthalocyanin ließ sich jedoch nicht massenspektrometrisch (MALDI-TOF) nachweisen. Eine Reaktion bei 150 °C ergibt eine intensive Grünfärbung der Reaktionslösung und somit den Beginn der Phthalocyaninbildung und wahrscheinlich anbei die Zersetzung des Phthalocyanins. Ein Produkt konnte nicht isoliert werden.

Der Reaktionsverlauf bei 170 °C bildet eine gelbliche Reaktionslösung von Zersetzungsprodukten. Offenbar ist das Phthalocyanin bei diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil.

Wird dagegen eine Temperatur von 130 °C gewählt, kann man einen grünen Feststoff isolieren. Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigten den Molekülionenpeak von metallfreiem Hexadeca-fluoro-phthalocyanin ($m/z = 802$ $[\text{F}_{16}\text{PcH}_2]^+$).

Das erste dargestellte Hexadeca-fluoro-phthalocyanin ist der entsprechende Kupferkomplex, er wird bereits 1966 in einem Patent erwähnt.¹²¹ Mittlerweile sind eine Vielzahl an Hexadeca-fluoro-phthalocyaninen bekannt.

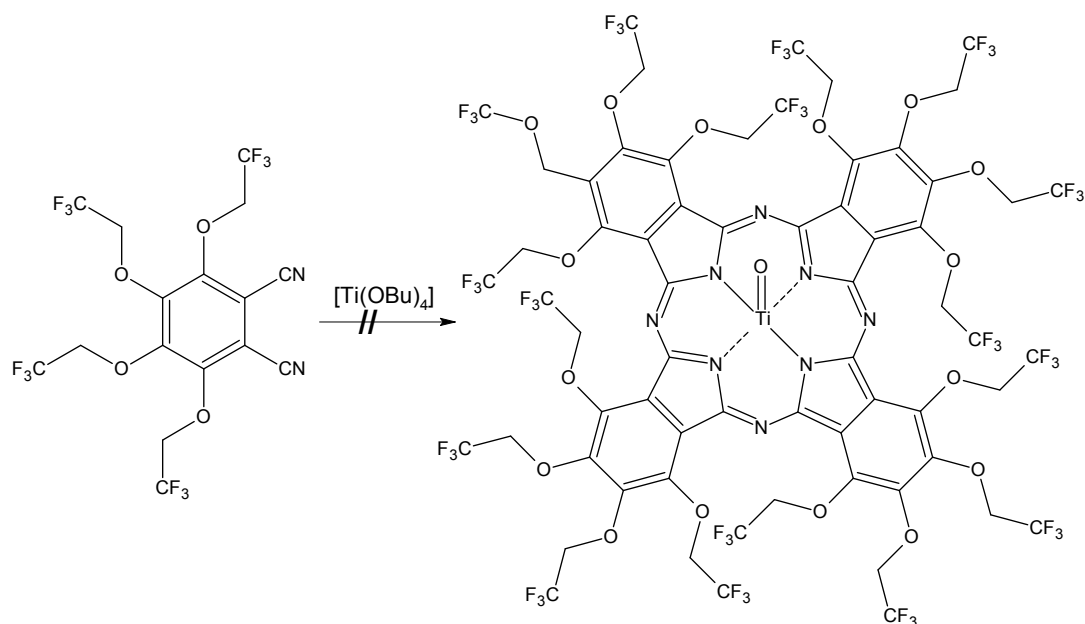
Die Synthese von $[\text{F}_{16}\text{PcTi=O}]$ wird in einem Patent¹²² zur Darstellung von $[\text{F}_4\text{PcTi=O}]$ erwähnt, aber nur mit einem UV/Vis-Spektrum belegt. Ein UV/Vis-Spektrum stellt kein ausreichendes analytisches Verfahren zur Charakterisierung der Verbindung dar. Die Synthese erfolgte dort in α -Chlornaphthalin mit TiCl_3 . Die Umsetzung von Phthalodinitril mit TiCl_3 ist eine bekannte Methode zur Darstellung von $[\text{PcTiCl}_2]$.¹⁹

Vorgeschlagene alternative Synthese für $[\text{F}_{16}\text{PcTiCl}_2]$ und $[\text{F}_{16}\text{PcTi=O}]$

Eine viel versprechende alternative Synthese wäre die Umsetzung des Dinitrils mit TiCl_4 in α -Chlornaphthalin. Bei der Aufarbeitung sollte anstelle von Methanol gleich Hexan verwendet werden, um Hydrolysereaktionen zu verhindern. Die Verwendung von TiCl_4 anstelle von TiCl_3 zeigt auch bei der Synthese von $[\text{PcTiCl}_2]$ Vorteile.²⁰

Der Oxokomplex kann dann durch Hydrolyse erhalten werden. Da Wasser das Phthalocyanin nicht ausreichend benetzen kann, sollte mit Wasser gesättigtes Dichlormethan verwendet werden. In der Literatur¹⁹ wird zur Hydrolyse von $[\text{PcTiCl}_2]$ 95 %iger Ethanol mit etwas Triethylamin verwendet. Im Falle der Fluorverbindungen sollte allerdings auf Alkohol verzichtet werden.

3.3.7. Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-(2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyanin

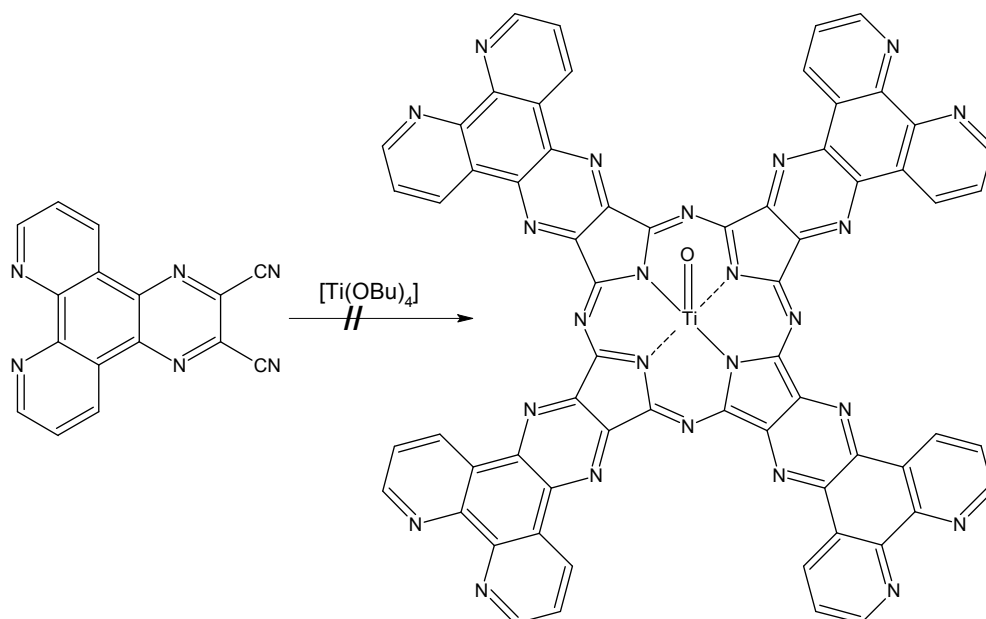


Versuche, Oxo-titan(IV)-hexadeca-(2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyanin durch die Umsetzung des entsprechenden Dinitrils mit $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ zu synthetisieren, gelangen ebenfalls nicht. Reaktionstemperaturen unter 150 °C zeigen nicht die charakteristische Grünfärbung der Reaktionslösung und lassen somit auf eine zu niedrige Reaktionstemperatur schließen. Reaktionstemperaturen um die 165 °C führen zu einem schwarzgrünen, nicht identifizierbaren Öl. Die intensive Färbung lässt wiederum auf Phthalocyaninfragmente schließen.

Die unter 3.3.6 vorgeschlagene alternative Synthese bietet auch hier gute Aussichten auf Erfolg.

Nickel- und Eisen-hexadeca-(2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyaninkomplexe lassen sich aus dem entsprechenden Phthalodinitril und NiCl_2 bzw. FeSO_4 in Dimethylaminoethanol (DMAE) darstellen.¹²³

3.3.8. Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthrolino-pyrazino)-phthalocyanin



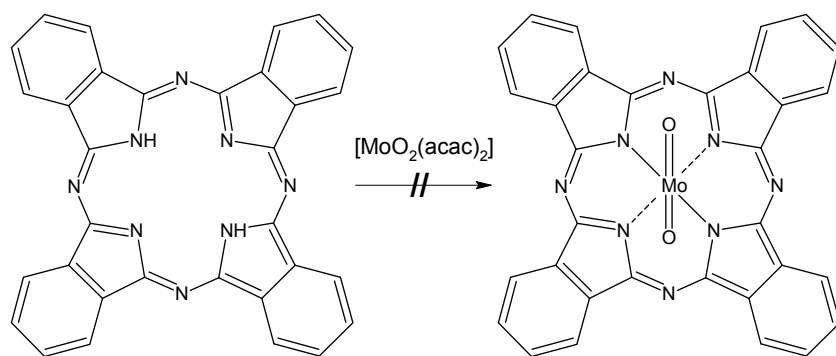
Bei Umsetzungen von 2,3-(1,10-phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin mit $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ bei $125\text{ }^\circ\text{C}$ färbt sich die Reaktionslösung zunächst grün und danach rotbraun. Der Farbverlauf zeigt, dass der Aufbau des Phthalocyaningerüsts beginnt, dieses aber dann direkt zu Zersetzungsprodukten zerfällt. Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthrolino-pyrazino)-phthalocyanin konnte nicht erhalten werden.

Versuche zur Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthreno-pyrazino)-phthalocyanin zeigten ebenfalls keinen Erfolg.

Als alternativer Syntheseweg zeigt auch hier die unter 3.3.6 vorgeschlagene Methode gute Aussichten auf Erfolg.

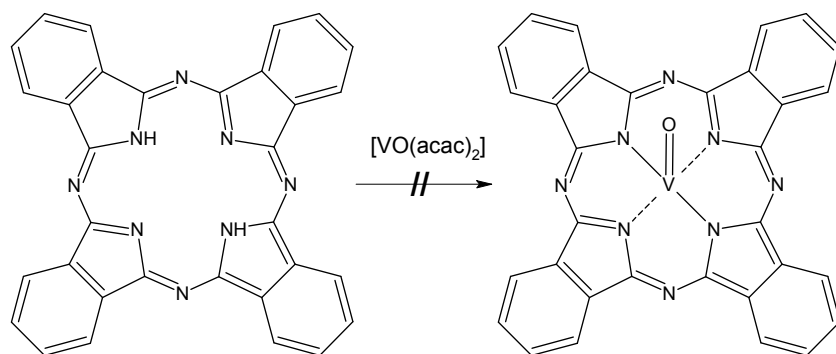
Das metallfreie Tetra-(2,3-phenanthrolino-pyrazino)-phthalocyanin lässt sich aus dem entsprechenden Diiminoisoindolinderivat in Chinolin darstellen.¹²⁴ Weitere Komplexe sind nicht bekannt.

3.3.9. Darstellung von Oxo-vanadium(IV)-phthalocyanin [PcV=O]

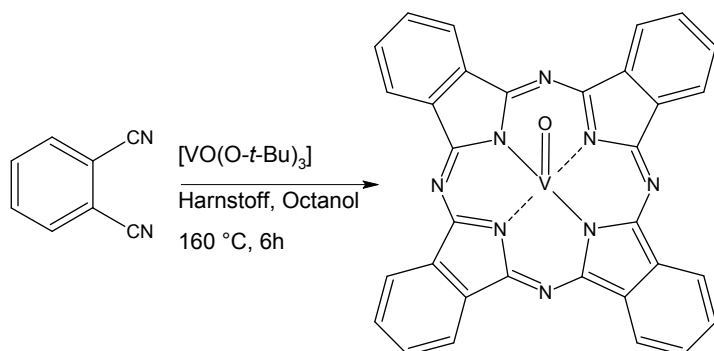


Sheldon¹²⁵ beschrieb 1973 die Darstellung von Dioxo-molybdän-phthalocyanin aus metallfreiem Phthalocyanin und Dioxobis(acetylacetonato)molybdän(VI), wobei er jedoch als einzige Analyse eine Elementaranalyse (CHN) mit einer recht hohen Abweichung angab. Eine Wiederholung der Reaktion gelang uns nicht. Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigten nur PcH_2 .

Parallel durchgeführte Versuche, Sheldons Methode zur Darstellung von Oxo-vanadium(IV)-phthalocyanin aus Oxobis(acetylacetonato)vanadium(IV) zu verwenden, führten ebenfalls nur zu PcH_2 .



Die Darstellung von Oxo-vanadium(IV)-phthalocyanin $[\text{PcV}=\text{O}]$ gelang letztendlich durch die Reaktion von Phthalodinitril mit $[\text{VO}(\text{O}-t\text{-Bu})_3]$ unter den bekannten Bedingungen für die $[\text{PcTi}=\text{O}]$ Synthesen.



Die Verbindung $[\text{PcV}=\text{O}]$ ist in der Literatur bekannt, wurde aber erstmals nach dieser Methode synthetisiert. In der Literatur verwendete Synthesemethoden sind unter anderem die Reaktion von Vanadiumoxid mit Phthalodinitril in der Schmelze¹²⁶ oder von Phthalsäure mit Vanadium(III)chlorid.¹²⁷

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 579$.

Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum stimmt mit dem Literaturspektrum¹²⁸, Werte in Klammern, überein.

1607w (1610), 1498m (1500), 1477m (1480), 1416m (1415), 1332s (1333), 1286s (1288), 1158m (1165), 1118s (1120), 1076s (1077), 1001s (1005), 959m (956), 897m (902), 874w (877), (803), 776w (781), 751m (756), 728s (735) cm^{-1} .

Die Bande bei 1001s (1005) cm^{-1} lässt sich $\text{V}=\text{O}$ zuordnen.

CHN-Analyse

Die Abweichung für Stickstoff beträgt 0.95, die für Kohlenstoff 1.09 und für Wasserstoff 0.02 %. Die Abweichungen liegen im angemessenen Bereich für Phthalocyanine.

3.3.10. Vergleich der dargestellten Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe

Verbindung	IR (KBr)	UV/Vis	
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	(* CH_2Cl_2 , ** α -Chlornaphthalin)	
	Ti=O Bande	λ in nm	
		B	$Q_{0.0}$, $Q_{1.0}$, $Q_{2.0}$
$[\text{PcTi}=\text{O}]$	964	341 ⁵⁰	698 , 667, 628 ⁵⁰
$[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$	977	345	713 , (683), 641 *
$[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$	974	335	720 , (688), 648 *
$[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$	922	**	714 , 681, 642 **
$[\text{Cl}_{16}\text{PcTi}=\text{O}]$	917	zu geringe Konzentration **	
$[\text{Heptynyl}_8\text{PcTi}=\text{O}]$	895	354	709 , 662*

Tabelle 2: Übersicht der IR- und UV/Vis-Spektren der Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe (* CH_2Cl_2 , ** α -Chlornaphthalin).

Die Übersicht (Tabelle 2, Abb. 26) zeigt den Einfluss der peripheren Substitution auf die Oxo-titan-phthalocyaninkomplexe. Die UV/Vis-Spektren zeigen im Vergleich zu $[\text{PcTi=O}]$ eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande von bis zu 22 nm. Siehe Hierzu auch: 1.8.2 UV/Vis-Spektroskopie.

Die Ti=O Bande im IR-Spektrum liegt für die verschiedenen Oxo-Titan-phthalocyaninkomplexe zwischen 977 und 895 cm^{-1} .

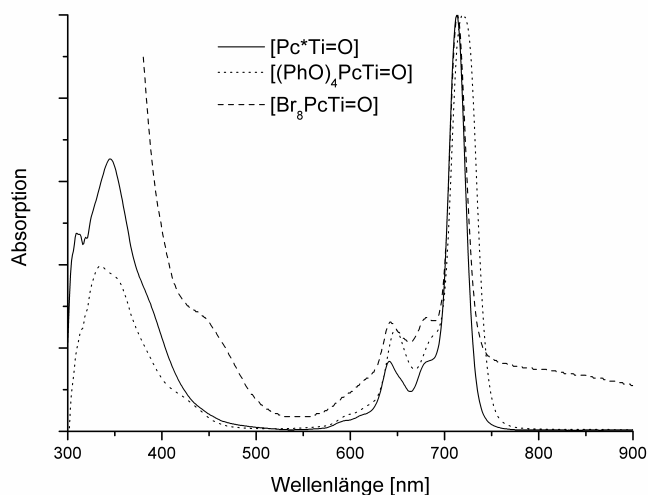


Abb. 26: Vergleich der UV/Vis-Spektren ausgewählter Oxo-Titan(IV)-Phthalocyaninkomplexe; $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$, $[(\text{PhO})_4\text{PcTi=O}]$, $[(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi=O}]$ in CH_2Cl_2 und $[\text{Br}_8\text{PcTi=O}]$ in α -Chlornaphthalin].

3.4. Phthalocyanin- Imido- und Ureatokomplexe des Titans

Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe⁵⁰ haben gezeigt, dass die Umsetzungen von $[\text{PcTi=O}]$ mit aromatischen Isocyanaten die entsprechenden Imido-, N,N-Ureato oder N,O-Ureatokomplexe liefern. Die Reaktionen werden in großem Isocyanatüberschuss entweder ohne Lösungsmittel oder in α -Chlornaphthalin bei etwa 180 °C durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgt durch mehrmaliges Extrahieren mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze, wobei das Produkt als Feststoff zurückbleibt und die Verunreinigungen herausgelöst werden. Ob der Imido- oder Ureatokomplex entsteht, hängt hierbei hauptsächlich vom sterischen Anspruch des Aromaten am Stickstoffatom ab. Phenyl-, *p*-Tolyl- und Mesitylisocyanat führen meist zu Ureatokomplexen; Diisopropylphenylisocyanat bildet den Imidokomplex.

Die Reaktionsgleichung lässt sich wie folgt darstellen.

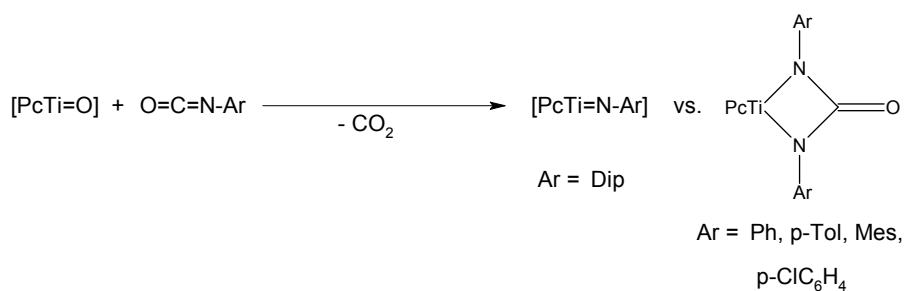


Abb. 27: Umsetzung von $[\text{PcTi=O}]$ mit aromatischen Isocyanaten.

In dieser Arbeit ist die Bildung von Imido- und Ureatokomplexen löslicher Titanphthalocyanine von besonderem Interesse.

Als Phthalocyanin wird hauptsächlich Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralinoporphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ verwendet. Reaktionsbedingungen wie Reaktionszeit, Temperatur und Lösungsmittel zeigen hierbei weit größeren Einfluss auf das resultierende Produkt als beim peripher unsubstituierten Phthalocyaninkomplex. Auch die Aufreinigung gestaltet sich erheblich schwieriger. Reaktionsführungen mit großem Isocyanatüberschuss bei hohen Temperaturen, die im Falle der unlöslichen Phthalocyanintitanimidokomplexe $[\text{PcTi=NAr}]$ zu isolierbaren Produkten führen, zeigen bei ihren löslichen Vertretern $[\text{Pc}^*\text{Ti=NAr}]$ oftmals keinen Erfolg:

Überschüssiges Isocyanat reagiert zu dem entsprechenden Carbodiimid (Abb. 28, 3.4.1) und bei höheren Temperaturen zu dessen Folgeprodukten. Die Imidokomplexe reagieren zum Teil mit Carbodiimid zu den entsprechenden Guanidinatokomplexen (Abb. 28, 3.4.2.3).

Die entstehenden hochschmelzenden Produktgemische lassen sich nicht mehr voneinander trennen. Das selektive Lösen von Produkt oder Verunreinigung lässt sich hier nicht mehr anwenden. Auch durch extensives Extrahieren, was bei unlöslichen Phthalocyanintitanimidokomplexen erfolgreich ist, gelingt keine Isolierung der Reaktionsprodukte. Somit lässt sich die Strategie, durch hohe Temperatur und großen Isocyanatüberschuss eine vollständige Umsetzung von Edukt und Zwischenprodukten zu einem Hauptprodukt zu erreichen, nicht auf lösliche Phthalocyanine übertragen. Eine Reaktionsführung bei niedrigerer Temperatur zeigt hingegen keine vollständige Umsetzung zu einem Hauptprodukt. Das Produktgemisch enthält, je nach Reaktionsbedingungen, Edukt oder Zwischenprodukte.

3.4.1. Mechanistische Betrachtungen

Untersuchungen von Mountford *et al.* zeigen Reaktionen von $[\text{Ti}(\text{Me}_4\text{taa})(\text{NAr})]$ (Me_4taa = Tetramethyldibenzotetraazy[14]annulen) mit aromatischen Isocyanaten zu N,N-Ureatokomplexen.⁵⁴ Die Bildung der N,O-Ureatokomplexe wurde jedoch nicht beobachtet. Aus der katalytischen Synthese von Carbodiimiden ist die Bildung der N,O-Ureatokomplexe durch [2+2]-Addition von Isocyanat an den Imidokomplex $[\text{V}(\text{OR})_3(\text{NR}')]$ bekannt.¹²⁹ Hierbei wurde jedoch kein N,N-Ureatokomplex beobachtet.

Durch eine Vielzahl an Umsetzungen löslicher Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang es, die komplexe Reaktionssequenz aufzuklären, welche zu Imido-, N,N-Ureato bzw. N,O-Ureato-Phthalocyaninkomplexen führt. Zwischenstufen konnten NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Besonders hilfreich waren hierbei die Umsetzungen des sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylisocyanats, da es den Reaktionskreislauf nur über hohe Reaktionsbarrieren durchläuft und deshalb Zwischenstufen leichter isoliert werden konnten. Auf diese löslichen Produkte und Zwischenprodukte wird in dieser Arbeit besonders eingegangen.

W. Darwish⁵⁰ gelang es, die Struktur des schwer löslichen Ureatokomplexes N,N'-Bis-*p*-tolylureato-titan(IV)-phthalocyanin und des schwer löslichen Imidokomplexes 2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-phthalocyanin mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

Der Reaktionskreislauf (Siehe Abb. 28) beginnt mit der Addition des Isocyanates am Oxotitanphthalocyanin. Bei ausreichender Reaktionstemperatur entsteht unter CO_2 -Abspaltung der entsprechende Imidokomplex. CO_2 entweicht der Reaktion, somit verschiebt sich das Gleichgewicht hin zum Imidokomplex. [2+2]-Addition eines weiteren Isocyanats an den Imidokomplex liefert den N,N-bzw. den N,O-Ureatokomplex. Die Ureatokomplexe können direkt oder durch Rückreaktion ineinander überführt werden. Der N,O-Ureatokomplex kann unter Carbodiimidabspaltung zum Edukt $[\text{PcTi}=\text{O}]$ weiterreagieren. Das Carbodiimid ist am eigentlichen Reaktionskreislauf nicht mehr beteiligt und der N,O-Ureatokomplex wird so aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.

Bei idealer Reaktionsführung entsteht so ein Katalysekreislauf, bei dem das gesamte Isocyanat in Carbodiimid und CO_2 überführt wird.

Bei unlöslichem $[\text{PcTi}=\text{O}]$ als Katalysator gelingt dies sehr gut (siehe 3.6). Bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaktion lassen sich die entsprechenden Ureato- bzw. Imidokomplexe des $[\text{PcTi}=\text{O}]$ nachweisen und zum Teil auch isolieren (3.4.3, 3.4.4).

Als Nebenprodukt kann bei hohen Temperaturen und großem Isocyanatüberschuss durch Addition von Carbodiimid an den Imidokomplex der Guanidinatokomplex entstehen (3.4.2.3).

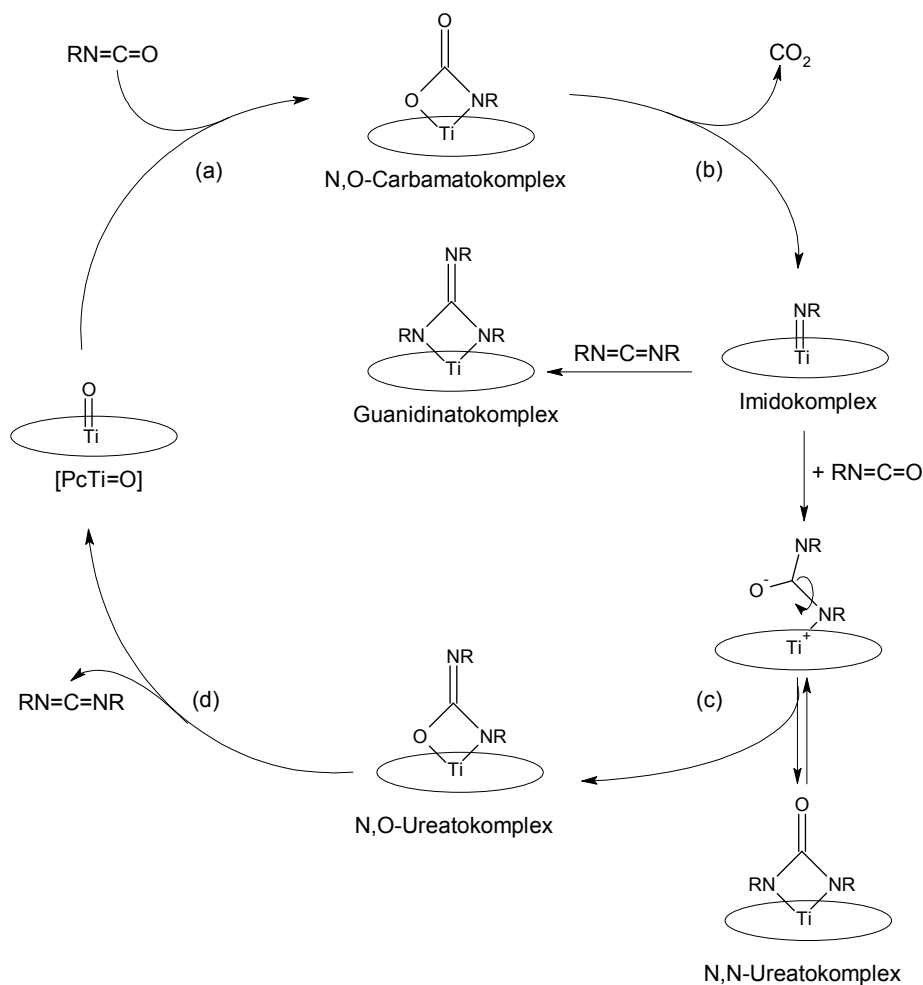


Abb. 28: Reaktionskreislauf bei der Umsetzung von Phthalocyaninen mit aromatischen Isocyanaten im Überschuss (Das Phthalocyaningerüst ist als Ellipse vereinfacht dargestellt).

Bei den löslichen Phthalocyaninen zeigt sich, dass der Reaktionsverlauf erheblich von der Temperatur und auch von den Konzentrationsverhältnissen abhängt. So entstehen, wie im Folgenden gezeigt, oft Produktgemische der einzelnen Reaktionsabschnitte. Eine Trennung ist meist wegen der zu ähnlichen Löslichkeit und zu ausgeprägter Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich. Die Aufreinigung durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie gelang nicht.

3.4.2. Aufklärung des Reaktionskreislaufes durch Produktgemische

Die folgenden Abschnitte (3.4.2.1 – 3.4.2.5) beschreiben ausgewählte Reaktionen, die durch die entstandenen Produktgemische erheblich zur Aufklärung des Reaktionskreislaufes beitragen.

Der Schwerpunkt liegt hierbei in der Diskussion der NMR-Spektren, die aufgrund der unterschiedlichen Verschiebungen und den unterschiedlichen Integralverhältnissen eine eindeutige Unterscheidung zwischen Imido-, Ureato-, Carbamato- und Guanidinatokomplex ermöglichen. Durch den Einfluss des starken Ringstromeffekts (1.8.3) des aromatischen Phthalocyaninrings auf die Verschiebung der Protonen im NMR-Spektrum lässt sich sogar deutlich der N,N- von dem N,O-Ureatokomplex unterscheiden. Massenspektrometrisch ist dies aufgrund der gleichen Masse nicht möglich. Auch die Unterscheidung zwischen Ureato- und Imidokomplex ist massenspektrometrisch nicht immer möglich, da der Ureatokomplex fast ausschließlich als Fragment $[M\text{-Isocyanat}]^+$ also formal als Imidokomplex erscheint.

Um die NMR-Daten zu belegen und die Verbindungen eindeutig zu identifizieren, ist die Kombination aus NMR-, IR-, UV/Vis- und Massenspektrometrie sowie CHN-Analysen nötig. Hierzu erfolgt eine umfangreiche Charakterisierung der einzelnen isolierten Komplexe im Abschnitt 3.4.3 für die Imidokomplexe: $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$ 3.4.3.1, $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NDip}]$ 3.4.3.2, $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ 3.4.3.3; und im Abschnitt 3.4.4 für die Ureatokomplexe: $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{NMes})_2\text{N,N-ureato}]$ 3.4.4.1, $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{NTol})_2\text{N,N-ureato}]$ 3.4.4.2, $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}(\text{NTol})_2\text{N,O-ureato}]$ und $[\text{Br}_8\text{PcTi}(\text{NTol})_2\text{N,N-ureato}]$ 3.4.4.4.

Der Abschnitt 3.4.5 gibt einen Vergleich der dargestellten Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe.

Die Umsetzungen von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat werden in einem Überschuss von 5 bis 10 Äquivalenten (Äq.) durchgeführt, um den vollständigen Umsatz des $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ zu garantieren.

Reaktionen zwischen 130 °C und 170 °C bei etwa 5 Äq. Isocyanat und Reaktionszeiten zwischen 7 und 24h führen zu Produktgemischen des N,O-Carbamatokomplexes und des Imidokomplexes (Reaktionsabschnitt (b) Abb. 28, Abb. 29) Diskussion unter 3.4.2.1.

Höhere Reaktionstemperaturen (180 °C) und Zeiten von 20h führen zu Produktgemischen des N,O- und N,N-Ureatokomplexes (Reaktionsabschnitt (c) Abb. 28, Abb. 29) Diskussion unter 3.4.2.2.

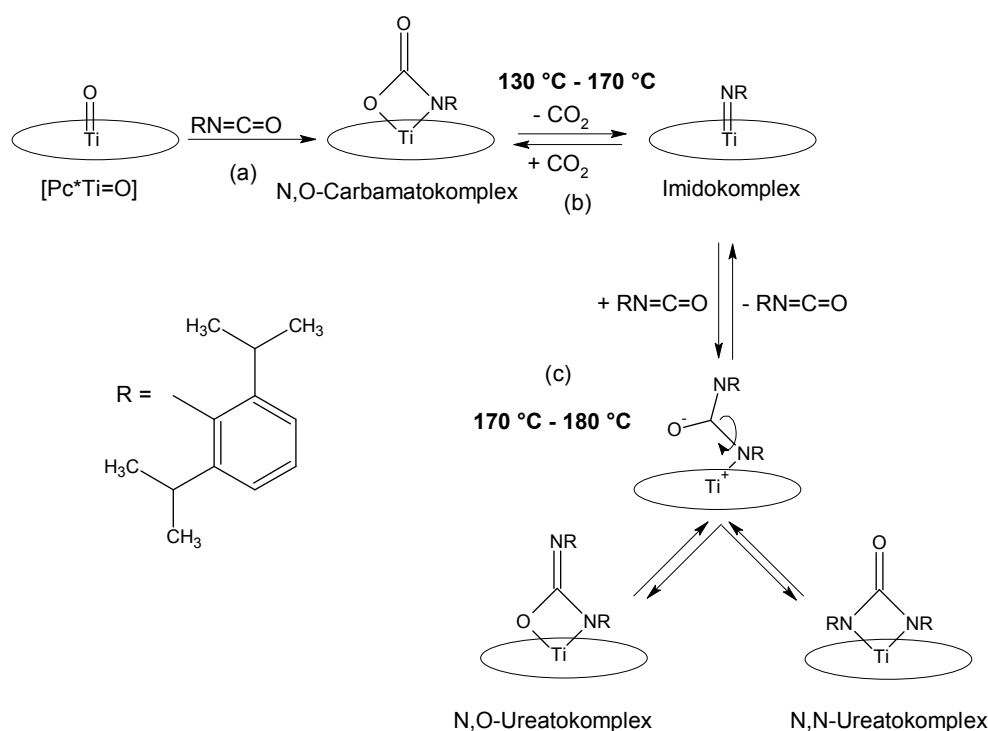


Abb. 29: Reaktion von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit Diisopropylphenylisocyanat. Bildung des Imidokomplexes und Weiterreaktion zu den Ureatokomplexen.

3.4.2.1. 2,6-Diisopropylphenyl-Imidokomplex und N,O-Carbamatokomplex

Der Umsatz von 4 Äq. Diisopropylphenylisocyanat in Chlorbenzol mit $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ über 7h führte zu einem 1:1 Produktgemisch des Imidokomplexes und des N,O-Carbamatokomplexes (Abb. 30: ^1H -NMR) (Reaktionsabschnitt (b) Abb. 28, Abb. 29).

Die Bildung des reinen Imidokomplexes sollte durch das Entweichen des gasförmigen CO_2 aus dem Reaktionsgemisch und durch den hohen sterischen Anspruch des Diisopropylphenylimidoliganden deutlich begünstigt werden. Die dennoch recht hohe Konzentration des N,O-Carbamatokomplexes zeigt die hohe Affinität des Imidokomplexes zu CO_2 bzw. die hohe Oxophilie des Titans im Phthalocyanin.

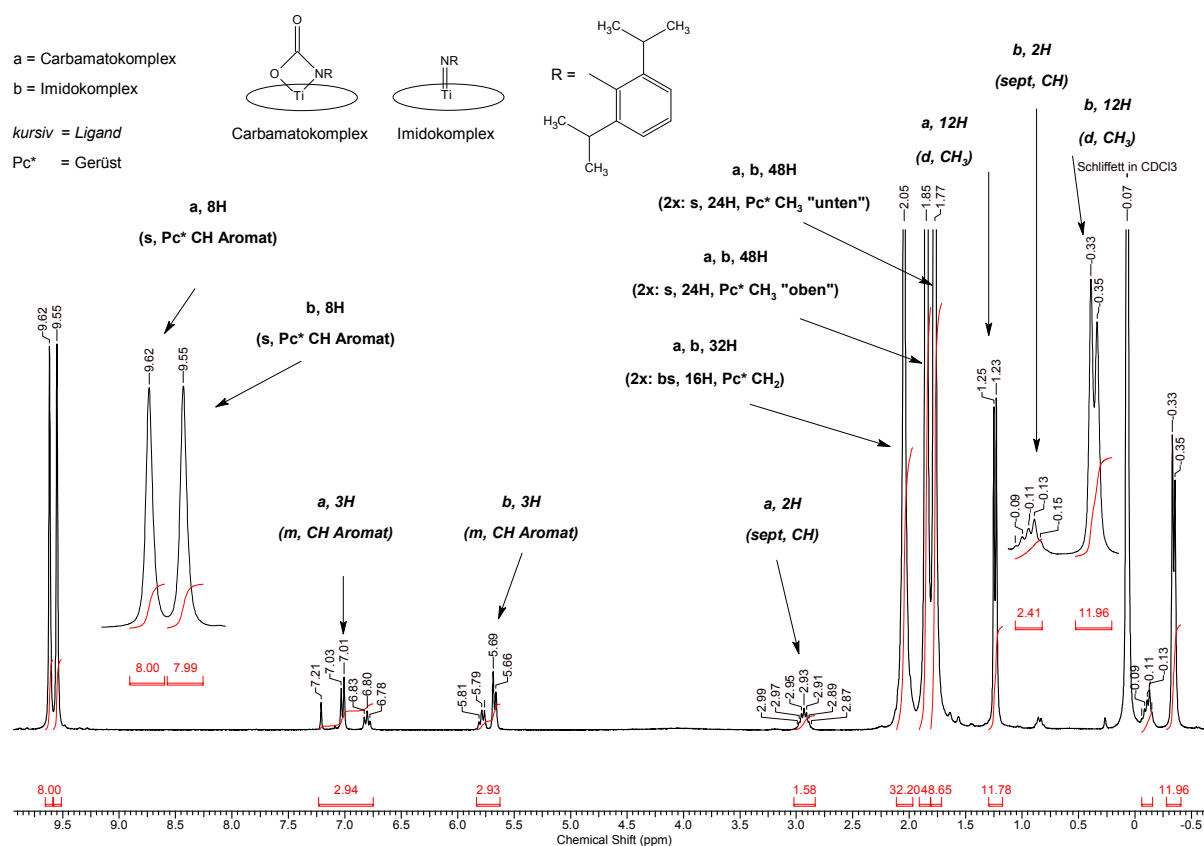


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) des Produktgemischs aus Imidokomplex und Carbamatokomplex ($\text{R} = \text{Diisopropylphenyl}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die beiden Produkte anhand der zwei Singulets der aromatischen Protonen der Phthalocyaningerüste bei 9.62 ppm (N,O-Carbamatokomplex) und 9.55 ppm (Imidokomplex) (vgl.: 3.4.3.2 [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NDip}$]) im Verhältnis 1:1. Die aliphatischen Protonen der Phthalocyaningerüste zeigen wie erwartet keine unterschiedlichen Verschiebungen und addieren sich in den Intensitäten (2.05, 1.85, 1.77 ppm).

Die Isopropylphenylgruppen der Produkte weisen hingegen eine starke Verschiebung auf, was zum einen an der unterschiedlichen Bindungssituation des Stickstoffatoms und zum anderen an der unterschiedlichen Nähe zum Phthalocyaningerüst und dessen starken Ringstromeffekts liegt. Die aromatischen Protonen des Liganden des N,O-Carbamatokomplexes liegen zwischen 7.21 und 6.78 ppm, die des Imidokomplexes bei 5.81 – 5.66 ppm.

Die $-\text{CH}$ Protonen der zwei Isopropylgruppen des N,O-Carbamatokomplexes bilden ein Septett bei 2.93 ppm. Die entsprechenden $-\text{CH}_3$ Protonen liegen bei 1.24 ppm als Dublett.

Die Signale der Isopropylgruppen des Imidokomplexes liegen bei -0.10 ppm (sept, $-\text{CH}$) und -0.34 (d, $-\text{CH}_3$).

Anhand der beiden unterschiedlichen Positionen der Isopropylphenylgruppen zum Phthalocyaningerüst kann man deutlich die Auswirkungen des Ringstromeffektes auf die Verschiebung der Protonen der axialen Liganden im ^1H -NMR-Spektrum erkennen. Die Signale der axialen Liganden werden deutlich entsprechend ihres Abstandes vom Phthalocyaninring hochfeldverschoben.

Das Integralverhältnis für den N,O-Carbamatokomplex ist $8^*/3/2/16^*/48^*/12$ (* = Pc*Gerüst, $\ddot{\text{u}}$ = überlagert). Das Verhältnis für den Imidokomplex ist $8^*/3/16^*/48^*/2/12$ (* = Pc*Gerüst, $\ddot{\text{u}}$ = überlagert). Die aliphatischen Protonensignale der Pc*-Gerüste liegen übereinander und addieren zu den korrekten Summen.

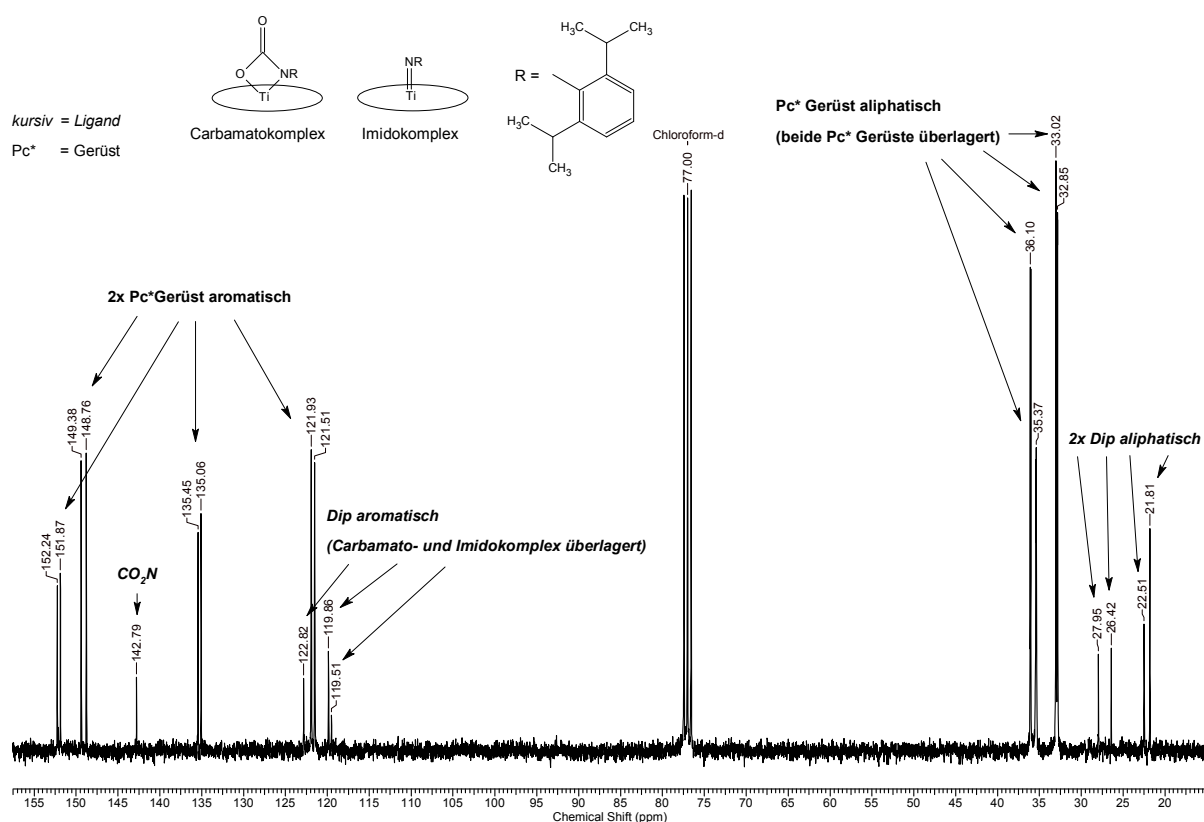


Abb. 31: ^{13}C -NMR-Spektrum (75.48 MHz, CDCl_3) des Produktgemisches aus Imidokomplex und Carbamatokomplex (R = Diisopropylphenyl).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt deutlich die beiden Phthalocyaningerüste als doppelten Signalsatz im aromatischen Bereich bei 152.2 (151.9), 149.4 (148.8), 135.5 (135.1) und 121.9 (121.5) ppm. Im aliphatischen Bereich überlagern sich die Signale bei 36.1, 35.4, 33.0 und 32.9 ppm.

Die Diisopropylphenylgruppen der Liganden zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Hier überlagern sich die aromatischen Signale bei 122.8, 119.9 und 119.5 ppm. Das weitere C-Atom des N,O-Carbamatokomplexes (NCO_2) liegt bei 142.8 ppm. Die aliphatischen Signale der Liganden liegen bei 27.9 (26.4) und 22.5 (21.8) ppm.

3.4.2.2. 2,6-Diisopropylphenyl-N,O- und N,N-Ureatokomplex

Eine Umsetzung von 22 Äq. Diisopropylphenylisocyanat ohne Lösungsmittel bei 160 °C über 20h zeigt den N,O-Ureatokomplex neben dem N,N-Ureatokomplex (Abb. 32: $^1\text{H-NMR}$) (Reaktionsabschnitt (c) Abb. 28, Abb. 29).

Die höhere Reaktionstemperatur führt zu einer vollständigen Abspaltung des CO_2 . Die hohe Isocyanatkonzentration führt weiterhin zu einer Umsetzung des Imidokomplexes zu den Ureatokomplexen. Die jeweiligen Rückreaktionen sind wahrscheinlich, da nur der N,O-Ureatokomplex das beobachtete Carbodiimid abspalten kann und dieses im Falle von Tolylisocyanat und Phenylisocyanat in sehr hoher Ausbeute anfällt.

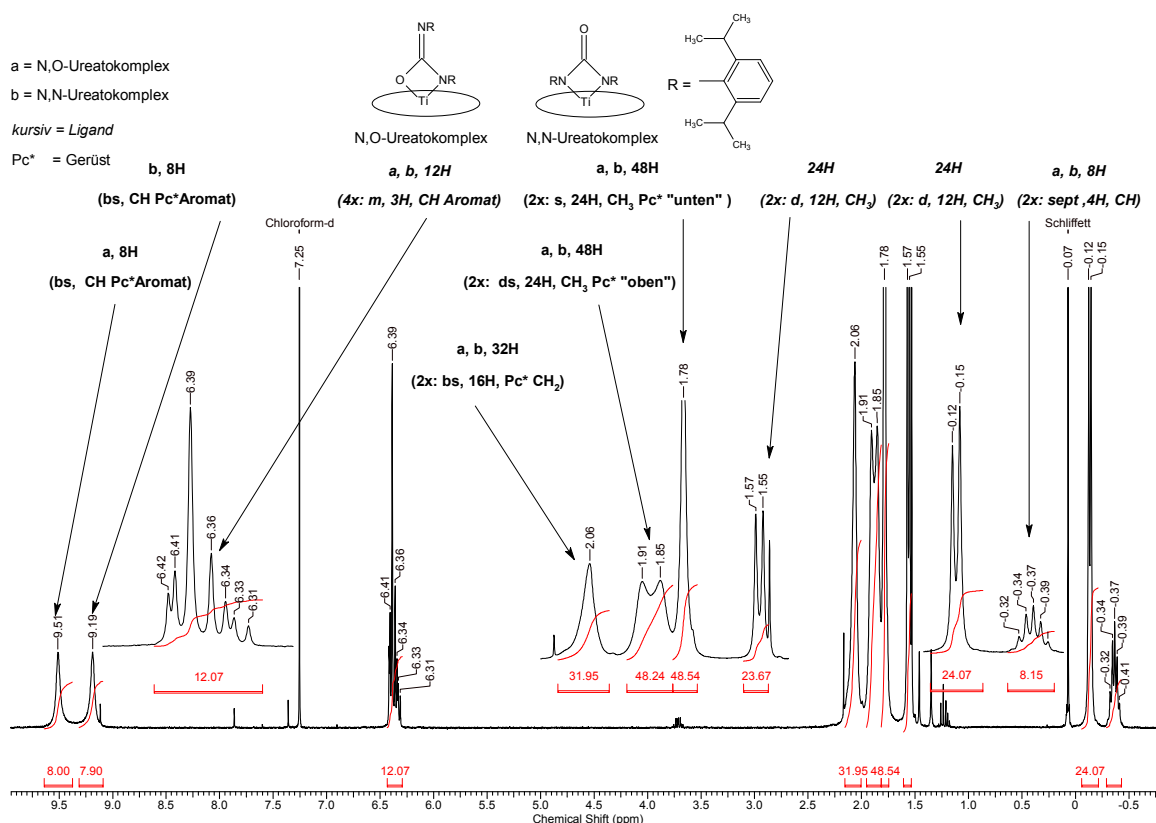


Abb. 32: $^1\text{H-NMR}$ N,O- und N,N-Ureatokomplex (R = Diisopropylphenyl).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die zwei Produkte anhand der beiden Singulets der aromatischen Protonen der Phthalocyaningerüste bei 9.51 ppm (N,O-Ureatokomplex) und 9.19 ppm (N,N-Ureatokomplex). Die Produkte liegen in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor. Die aliphatischen Protonen des Phthalocyaningerüsts fallen für die $-\text{CH}_2$ -Gruppen in einem breiten Singulett bei 2.06 ppm zusammen. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen, die in Richtung der Liganden liegen, offenbaren zwei breite Singulets bei 1.91 und 1.85 ppm.

Dies ist auf den Einfluss der Isopropylphenylgruppen zurückzuführen, die beim N,N-Ureatokomplex beide in der Nähe des Phthalocyaninrings liegen, wohingegen beim N,O-Ureatokomplex lediglich eine Gruppe sehr dicht am Ring liegt. Die $-\text{CH}_3$ -Protonen des Gerüsts, die an der zu den Liganden abgewandten Seite liegen, haben keine unterschiedliche Verschiebung und addieren zu einem Singulett (1.78 ppm).

Die aromatischen Protonen der Isopropylphenylgruppen überschneiden sich zwischen 6.42 und 6.31 ppm. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen der Liganden liegen als Dublett bei 1.56 und -0.13 ppm vor. Die 8 $-\text{CH}$ -Protonen der gesamten Isopropylgruppen fallen in einem Septett bei -0.37 ppm zusammen.

Die Integralverhältnisse für die Ureatokomplexe sind $8^*/6^{\ddot{u}}/16^*/48^{\ddot{u}}/24/4^{\ddot{u}}$ (* = Pc*Gerüst, \ddot{u} = überlagert). Die aromatischen Protonensignale und die $-\text{CH}$ -Protonen der N,O- und N,N-Ureatoliganden liegen übereinander und addieren zu den korrekten Summen. Gleiches gilt für die aliphatischen Protonensignale der Pc*-Gerüste.

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak der beiden Ureatokomplexe bei 1379 und das Fragment $[\text{M} - \text{Isocyanat}]^+$ bei 1176.

3.4.2.3. Toly-Guanidinatokomplex und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$

Eine Neben- bzw. Folgereaktion ist die Bildung des entsprechenden Guanidinatokomplexes aus dem Imidokomplex und schon gebildeten Carbodiimid (Abb. 33, Abb. 34: ^1H -NMR).

Dieser wurde bei der Reaktion von 47 Äq. Tolyisocyanat mit $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ bei 150 °C ohne Lösungsmittel über 20h beobachtet. Hierbei führen Reaktionstemperatur und hoher Isocyanatüberschuss zur Bildung des Imidokomplexes und des N,O-Ureatokomplexes, der zu Carbodiimid und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ zerfällt. Carbodiimid reagiert mit dem Imidokomplex und bildet den Guanidinatokomplex.

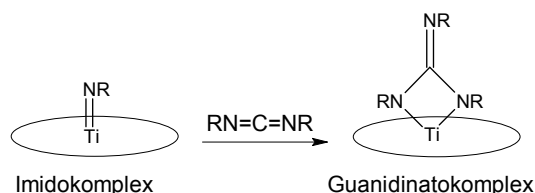


Abb. 33: Reaktion von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NR}]$ mit $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$. Bildung des Guanidinatokomplexes.

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak des Guanidinatokomplexes (1327), den von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (1017) und einen Peak bei $m/z = 1106$. Das Fragment bei 1106 $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NTol}]$ kann durch Abspalten von Carbodiimid aus dem Guanidinatokomplex entstanden sein.

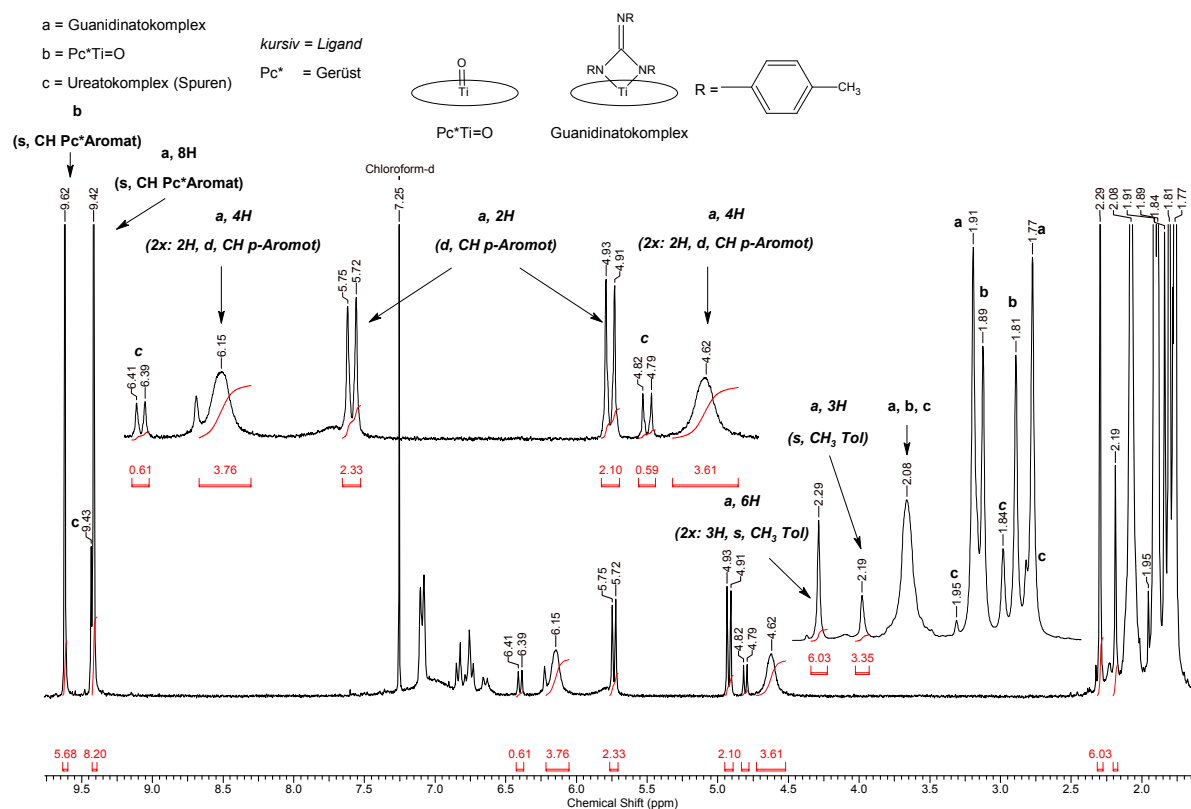


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) des Guanidinatokomplexes, $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ und Spuren des Ureatokomplexes ($\text{R} = p\text{-Tolyl}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt den Guanidinatokomplex und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (vgl.: 3.3.1, Abb. 18) im Verhältnis 1:0.7 und Spuren des Ureatokomplexes (vgl.: 3.4.4.2). Die aromatischen Protonen der Phthalocyaningerüste bei 9.62 $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$, 9.43 $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NTol}]$ und 9.42 ppm (Guanidinatokomplex) zeigen das Produktverhältnis.

Die aliphatischen Phthalocyaningerüstprotonen fallen für die $-CH_2$ -Gruppen bei 2.08 in einem breiten Singulett zusammen, die $-CH_3$ -Gruppen liegen für den Guanidinatokomplex bei 1.91 und 1.77 ppm, für $[Pc^*Ti=O]$ bei 1.89 und 1.81 ppm und für den Ureatokomplex bei 1.84 und 1.78 ppm.

Die aromatischen Protonen des Guanidinatoliganden bilden ein breites Pseudosingulett bei 6.15 und 4.63 ppm für die acht Protonen an den phthalocyaninnahen Toly-Gruppen. Die vier Protonen der entfernten Tolygruppe spalten im gewohnten Muster zu zwei Dubletts bei 5.73 und 4.92 auf. Die Dubletts der aromatischen Protonen des Ureatokomplexes liegen bei 6.40 und 4.80 ppm.

Für den Guanidinatokomplex liegen die $-CH_3$ -Protonen der beiden phthalocyaninnahen Toly-Gruppen bei 2.29 ppm und die der entfernten $-CH_3$ -Gruppe bei 2.19 ppm.

Das Integralverhältnis des Guanidinatokomplexes ist $8^*/4/2/2/4/6/3/16^{*\ddot{u}}/24^{*\ddot{u}}/24^{*\ddot{u}}$ (* = Pc^* -Gerüst, \ddot{u} = überlagert). Die aliphatischen Protonensignale der Pc^* -Gerüste liegen übereinander und addieren zu den korrekten Summen.

Aus dem Integralverhältnis des Guanidinatoliganden mit $4/2/2/4/6/3$ geht hervor, dass zwei der drei Tolygruppen in gleicher Position zum Phthalocyaninring liegen ($4/4/6$) und eine Tolygruppe in einem anderen Abstand zum Ring gebunden ist ($2/2/3$).

3.4.2.4. N,N-Mesityl-Ureatokomplex und $[Pc^*Ti=O]$

Die Umsetzung von 3.2 Äq. Mesitylisocyanat mit $[Pc^*Ti=O]$ in 10 mL Chlorbenzol bei 130 °C über 20 h führt zu einem Produktgemisch aus N,N-Ureatokomplex und Edukt $[Pc^*Ti=O]$ (1:0.8). (Abb. 35: 1H -NMR) (Reaktionsabschnitt (c) Abb. 28).

Reaktionstemperatur und Reaktionszeit reichen aus, um CO_2 komplett abzuspalten. Auch die Bildung des Ureatokomplexes aus dem Imidokomplex scheint bei diesen Bedingungen sehr gut zu verlaufen. Eine Abspaltung des Isocyanats aus dem Ureatokomplex führt zur Bildung von $[Pc^*Ti=NR]$. Eine Abspaltung von Carbodiimid aus dem N,O-Ureatokomplex führt hingegen zu $[Pc^*Ti=O]$.

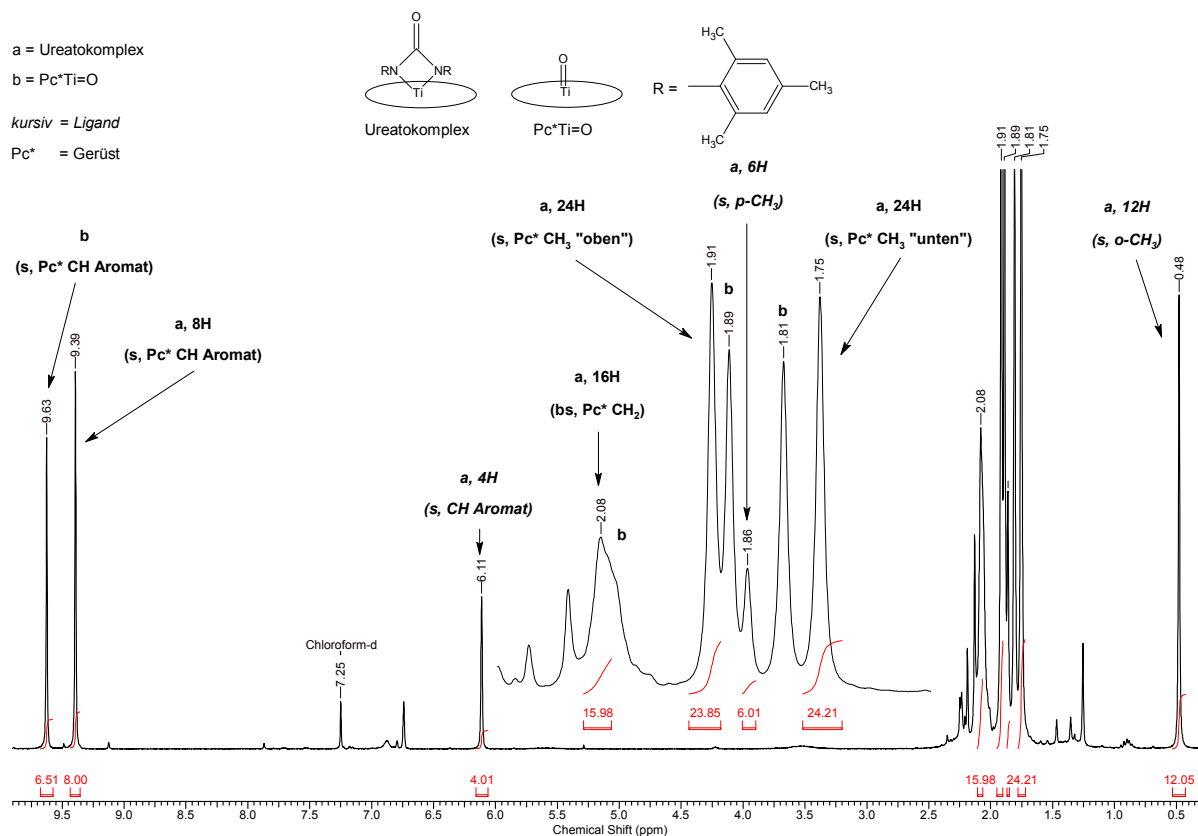


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) des Ureatokomplexes und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (R = Mesityl).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die zwei Produkte deutlich anhand der beiden Singulets der aromatischen Protonen der Phthalocyaningerüste bei 9.63 ppm $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (vgl.: 3.3.1, Abb. 18) und 9.39 ppm (Ureatokomplex vgl.: 3.4.4.1, Abb. 41). Die aliphatischen Protonen der Phthalocyaningerüste fallen für die $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei etwa 2.08 ppm zusammen. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen, die in Richtung der Liganden liegen, verschieben in zwei breite Singulets bei 1.91 (Ureatokomplex) und 1.89 ppm $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$. Die $-\text{CH}_3$ -Protonen des Gerüsts, die an der zu den Liganden abgewandten Seite stehen, liegen bei 1.75 (Ureatokomplex) und 1.81 ppm $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

Die aromatischen Protonen der Mesitylgruppen des Liganden bilden ein Pseudosingulett bei 6.11 ppm. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen des Liganden liegen als Singulett bei 1.86 (para) und 0.48 ppm (ortho).

Das Integralverhältnis für den Ureatokomplex ist $8^*/4/16^{\ddot{u}}/24^{\ddot{u}}/6^{(\ddot{u})}/24^*/12$ (* = Pc^* -Gerüst, \ddot{u} = überlagert). Einige aliphatische Protonensignale der Pc^* -Gerüste liegen übereinander und addieren zu den korrekten Summen.

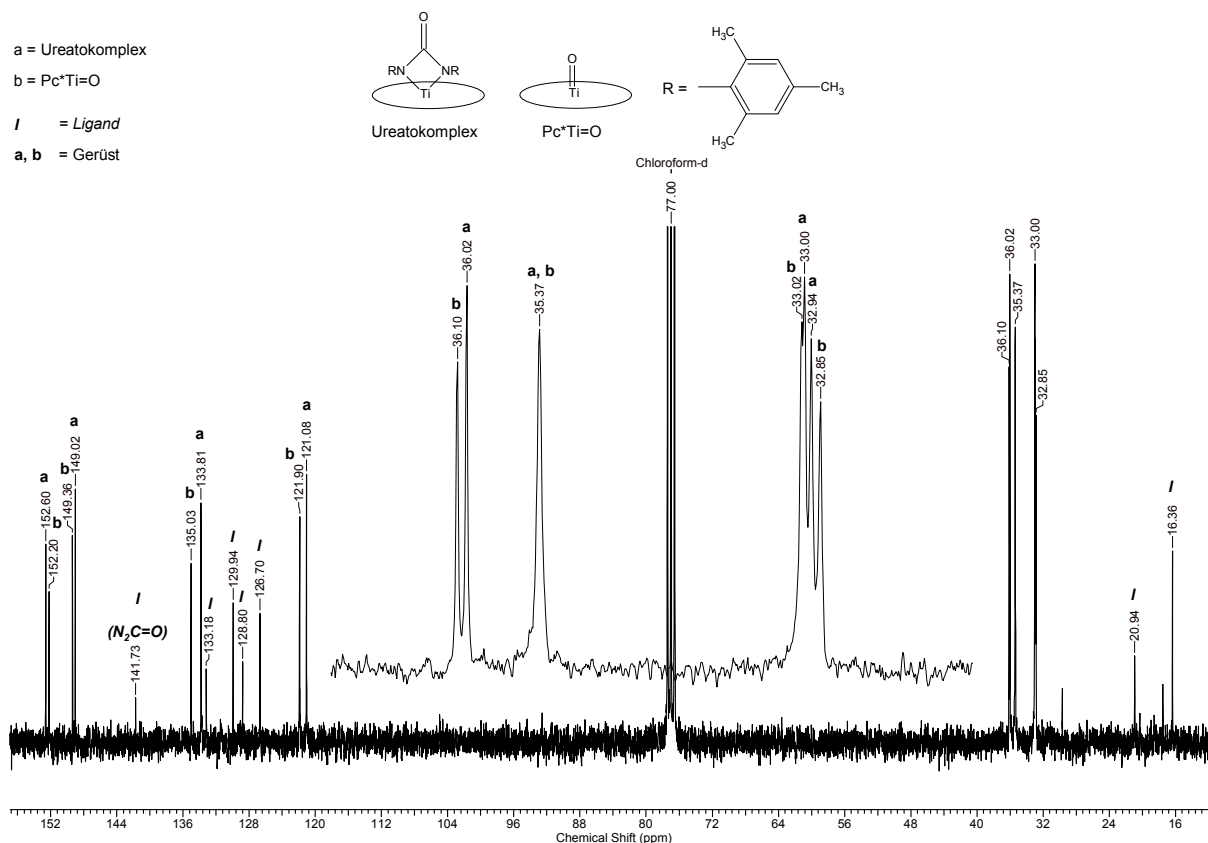


Abb. 36: ^{13}C -NMR-Spektrum (75.48 MHz, CDCl_3) des Ureatokomplexes und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (R = Mesityl).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt deutlich die beiden Phthalocyaningerüste als doppelten Signalsatz im aromatischen und aliphatischen Bereich. Für $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$: 152.6, 149.0, 135.8, 122.1, 36.0, 35.4, 33.0 und 32.9 ppm (vgl.: Abb. 19). Für den Ureatokomplex: 152.2, 149.4, 135.0, 121.9, 36.1, 35.4, 33.0 und 32.8 ppm (vgl.: 3.4.4.1).

Die Mesitylgruppen des axialen Liganden liegen bei 141.7 ($\text{N}_2\text{C}=\text{O}$), 133.2, 129.9, 128.8, 126.7, 20.9 und 16.4 ppm (vgl.: 3.4.4.1).

3.4.2.5. N,N-Mesityl-Ureato-, Imidokomplex und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$

Die Reaktion von 5 Äq. Mesitylisocyanat mit $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ in 10 mL Chlornaphthalin bei 170 °C über 24 h führt zu einem Produktgemisch von N,N-Ureatokomplex, Imidokomplex und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$. Der Carbamatokomplex liegt bei diesen Reaktionsbedingungen nicht vor, CO_2 wird schnell abgespalten und der Imidokomplex gebildet. Die Weiterreaktion zum Ureatokomplex und anschließende Abspaltung des Carbodiimids zum $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ erfolgt. Indiz für neu gebildetes $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ ist $\text{MesN}=\text{C}=\text{NMes}$ in der Reaktionslösung.

(Abb. 37: ^1H -NMR).

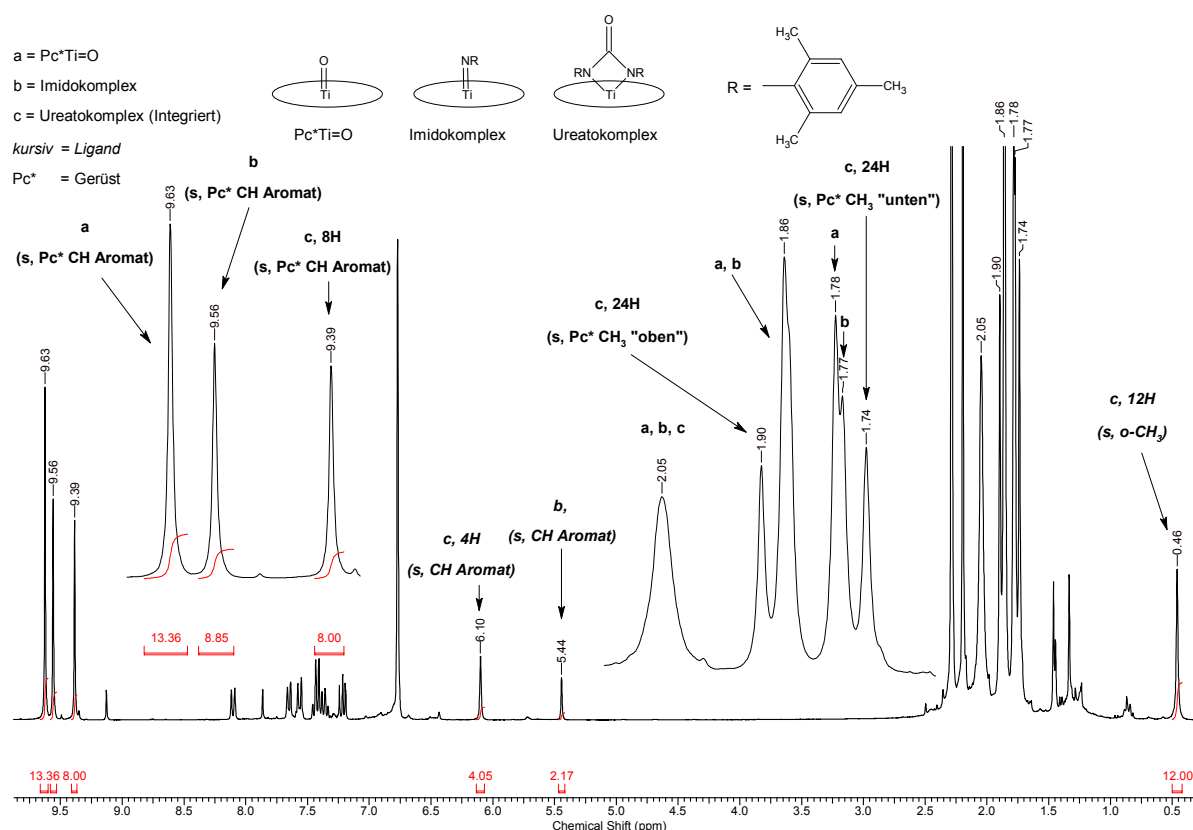


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) des Imidokomplexes, Ureatokomplexes und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ ($\text{R} = \text{Mesityl}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die drei Produkte deutlich anhand der drei Singulett der aromatischen Protonen der Phthalocyaningerüste bei 9.63 ppm $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$, 9.56 (Imidokomplex) und 9.39 ppm (Ureatokomplex). Die aliphatischen Protonen der Phthalocyaningerüste fallen für die $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei etwa 2.05 ppm zusammen. Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen, die in Richtung der Liganden liegen, verschieben in zwei breite Singulett bei 1.90 (Ureatokomplex) und 1.86 ppm ($[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ und Imidokomplex). Die $-\text{CH}_3$ -Protonen des Gerüsts, die an der zu den Liganden abgewandten Seite stehen, liegen bei 1.78 $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$, 1.77 (Imidokomplex) und 1.74 ppm (Ureatokomplex).

Die aromatischen Protonen der Mesitylgruppen der Liganden bilden ein Singulett bei 6.10 (Ureatokomplex) und 5.44 ppm (Imidokomplex). Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen der Liganden liegen bis auf das Singulett bei 0.46 ppm (Ureatokomplex, $-\text{CH}_3$ -ortho) überlagert vor. Die para-ständigen $-\text{CH}_3$ -Gruppen des Ureatoliganden sind als „Schulter“ bei 1.86 ppm zu erkennen.

Das Integralverhältnis für den Imidokomplex ist $8^*/2/16^{\ddot{u}}/24^*/24^{\ddot{u}}$ (* = Pc^* Gerüst, \ddot{u} = überlagert). Die $-\text{CH}_3$ -Gruppen sind komplett überlagert und lassen sich nicht zuordnen.

Die aliphatischen Protonensignale der Pc*-Gerüste liegen übereinander, addieren jedoch zu den korrekten Summen.

Das Integralverhältnis für den Ureatokomplex ist $8^*/4/16^{*\ddot{u}}/24^{*\ddot{u}}/(6)^{\ddot{u}}/24^*/12$ (* = Pc*Gerüst, \ddot{u} = überlagert). Die aliphatischen Protonensignale der Pc*-Gerüste liegen übereinander und addieren zu den korrekten Summen.

Das Spektrum zeigt darüber hinaus Verunreinigungen durch wenig α -Chlornaphthalin (8.12 – 7.19 ppm) und viel Mesitylisocyanat (6.77 s, 2.29 s, 2.20 s ppm).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für den Ureatokomplex charakteristische $\text{N}_2\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei 141.7 ppm.

3.4.3. Imidokomplexe

Durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen (3.4.3.1 - 3.4.3.6) gelingt es bei einigen Isocyanaten, die Bildung des Imidokomplexes zu bevorzugen. Formal lässt sich die Reaktionsgleichung dann wie folgt darlegen:

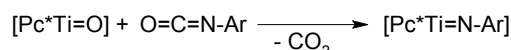


Abb. 38: Metathesereaktion von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit aromatischen Isocyanaten zu den Imidokomplexen.

Im Abschnitt 3.4.5 werden die Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe im Vergleich diskutiert und weiter auf die spektroskopischen Unterschiede eingegangen.

Die Isolierung der Reinprodukte ist zum Teil problematisch, da die Weiterreaktion zum Ureatokomplex nicht vollständig unterbunden werden kann. Auch die Strategie, durch hohe Temperatur und großen Isocyanatüberschuss eine vollständige Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ zum Imidokomplex zu erreichen, lässt sich nicht auf lösliche Phthalocyanine übertragen. Die so entstehenden Folge- und Nebenprodukte wie Ureato- und Guanidinatokomplex sowie große Mengen Carbodiimid lassen sich nicht so einfach durch Extraktion abtrennen, wie dies bei den schlecht löslichen Komplexen vom Typ $[\text{PcTi}=\text{NAr}]$ der Fall ist. Eine Reaktionsführung bei niedrigerer Temperatur zeigt hingegen keine vollständige Umsetzung und das Produkt ist mit Edukt verunreinigt.

Eine Isolierung des gewünschten Produktes durch selektives Lösen von Produkt oder Verunreinigung ist wegen der zu ähnlichen Löslichkeit in der Regel nicht möglich. Auch die Aufreinigung durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie gelingt nicht.

Phthalocyanintitankomplexe mit nicht aromatischen Imidoliganden, wie zum Beispiel $[\text{PcTi}=\text{N}-t\text{Bu}]$, lassen sich auf diesem Wege nicht synthetisieren. Eine erfolgreiche Strategie ist jedoch die Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{N}-t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_3]$ mit Dilithiumphthalocyanin (vgl.: 3.4.3.6).

3.4.3.1. Phenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$

Die Reaktion von 4 Äq. Phenylisocyanat in Chlorbenzol bei 130 °C über 20 h mit $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ bildet den entsprechenden Imidokomplex.

NMR-Spektroskopie

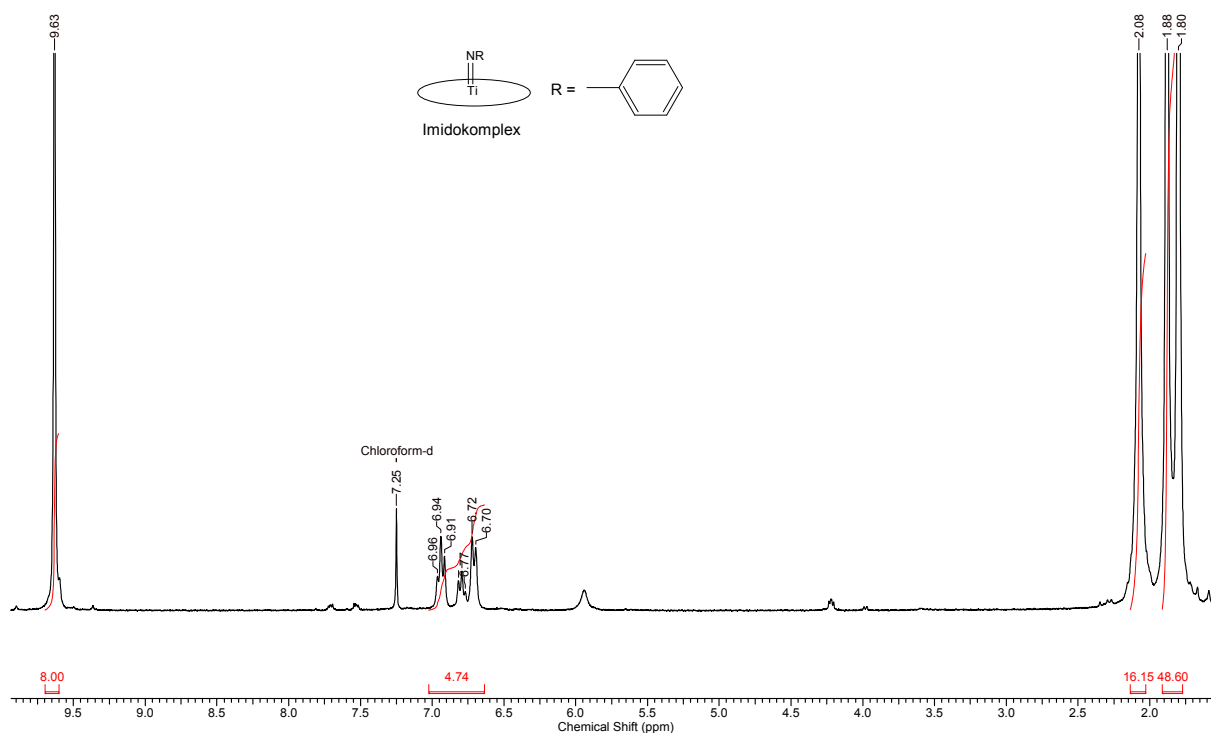


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eindeutig den Imidokomplex $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$. Das Integralverhältnis von $8^*/5/16^*/48^*$ ($^* = \text{Pc}^*\text{Gerüst}$) schließt eine Verwechslung mit dem entsprechenden Ureatokomplex, der ein Integralverhältnis von $8^*/10/16^*/48^*$ ($^* = \text{Pc}^*\text{Gerüst}$) aufweisen müsste, aus.

Die Protonen des Phthalocyaningerüsts liegen bei 9.63, 2.08, 1.88 und 1.80 ppm, die des Phenylimidoliganden ergeben ein Multiplett bei 6.96 – 6.70 ppm.

Im ^{13}C -NMR liegt der Imidokomplex bei 152.2, 149.5, 134.9, 128.5, 122.0, 119.4, 36.1, 35.3, 33.0 und 32.8 ppm.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 1092$.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$ zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (vgl.:3.3.1). Die Banden bei 2956s und 2860s cm^{-1} zeigen allerdings eine deutliche Verbreiterung durch den Phenylrest. Die $\text{Ti}=\text{O}$ -Bande bei 977 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. Eine Bande zwischen 1650 und 1690 cm^{-1} , die für den Ureatokomplex sprechen würde, ist auch nicht zu beobachten.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum zeigt die Q-Bande bei 713 nm und die B-Bande bei 346 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 5). Das Spektrum ist, wie zu erwarten, nahezu deckungsgleich zu dem von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

Ein Vergleich der IR- und UV/Vis-Spektroskopie der dargestellten Imido-, Ureato- und Oxo-Titan- Phthalocyaninkomplexe gibt Abschnitt 3.4.5.

3.4.3.2. 2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralinoporphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NDip}]$

Setzt man 14 Äq. 2,6-Diisopropylphenylisocyanat bei 160 °C in wenig Chlornaphthalin 12 h lang mit $\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$ um, erhält man den entsprechenden Imidokomplex.

¹H-NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Protonen in dem für den Imidokomplex zu erwartenden Verhältnis von 8*/3/16*/48*/2/12 (* = Pc*Gerüst). Die Protonen des Phthalocyaningerüsts liegen bei 9.56, 2.07, 1.87 und 1.80 ppm, die Signale des 2,6-Diisopropylphenylimidoliganden liegen bei 5.81 – 5.66(m), -0.12(sept) und -0.34(d) ppm. Durch den Imidoliganden werden die aromatischen Protonensignale des Phthalocyaningerüsts von 9.62 [Pc*Ti=O] auf 9.56 ppm verschoben. Der Effekt ist etwas geringer als der des Dichlorimidoliganden (9.49 ppm [Pc*Ti=NC₆H₃Cl₂]).

Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem unter 3.4.2.1 beschriebenen Daten (vgl.: Abb. 30) überein.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak bei m/z = 1176.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom [Pc*Ti=O] (vgl.:3.3.1). Die Ti=O-Bande bei 977 cm⁻¹ ist nicht mehr vorhanden.

Eine Bande zwischen 1650 und 1690 cm⁻¹, die für den Ureatokomplex sprechen würde, ist auch nicht zu beobachten.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt die Q-Bande bei 710 nm und die B-Bande bei 343 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 6). Das Spektrum ist, wie zu erwarten, zu dem von [Pc*Ti=O] sehr ähnlich. Man beobachtet lediglich eine geringe hypsochrome Verschiebung um 3 bzw. 2 nm.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für [C₇₆H₈₉N₈₁Ti] zeigt für Kohlenstoff eine Abweichung von 1.23, für Stickstoff von 0.82 und für Wasserstoff von 0.20 %. Die Abweichung von Kohlenstoff ist zwar etwas höher, liegt aber für Phthalocyaninmetallkomplexe im Toleranzbereich.

3.4.3.3. 3,5-Dichlorphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$]

3,5-Dichlorphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin lässt sich durch die Reaktion von 4 Äq. 3,5-Dichlorphenylisocyanat in Chlorbenzol bei 130 °C über 7 h gewinnen.

¹H-NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR zeigt wie oben, anhand des Integralverhältnisses von 8*/1/2/16*/48* (* = Pc^* -Gerüst), den Imidokomplex. Die Protonen für das Phthalocyaningerüst liegen bei 9.49, 2.08, 1.89 und 1.80 ppm.

Der Dichlorimidoligand bewirkt eine Verschiebung der aromatischen Protonensignale des Phthalocyaningerüsts von 9.62 [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$] auf 9.49 ppm.

Die Signale für den Imidoliganden liegen bei 6.50 und 4.80 ppm.

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 1161$.

3.4.3.4. Versuch der Darstellung von *t*-Butylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin

Versuche, *t*-Butylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrasin aus *t*-Butylisocyanat und [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$] darzustellen, scheiterten. Bei den Reaktionen konnten jeweils nur die Edukte nachgewiesen werden, ein Umsatz fand nicht statt.

3.4.3.5. Versuch der Darstellung von Benzoyl-imido-titan(IV)-phthalocyanin

Verschiedene Reaktionen von Benzoylisocyanat mit [$\text{PcTi}=\text{O}$] bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperaturen, Lösungsmitteln, Reaktionszeiten) führten nur zu festen, glasartigen, schwarzgrünen Zersetzungs- oder Folgeprodukten. Ein Imidokomplex oder ein Phthalocyanin konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch Benzoylcarbodiimid konnte nicht als Nebenprodukt identifiziert werden. Sehr niedrige Reaktionstemperaturen führten zu keinem Umsatz.

3.4.3.6. *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin [PcTi=N*t*-Bu]

Versuche, *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin aus *t*-Butylisocyanat und [PcTi=O] darzustellen, scheiterten wie bei der Umsetzung von [Pc*Ti=O] (3.4.3.4).

Reaktionen von [PcTiCl₂] mit LiNH(*t*-Bu) bildeten zwar intensiv grüne Reaktionslösungen, lieferten aber kein erkennbares Produkt. Ursache für die intensive Färbung waren wahrscheinlich Phthalocyaninfragmente.

Umsätze von Phthalodinitril mit [Ti(N-*t*-Bu)Cl₂py₃] in der Schmelze führten ebenfalls nur zu unidentifizierbaren grünen Produkten.

Setzt man jedoch [Ti(N-*t*Bu)Cl₂py₃] mit Dilithiumphthalocyanin in THF um, lässt sich aus der dunkelgrünen Reaktionslösung ein dunkelvioletter Feststoff isolieren, dessen Massenspektrum (MALDI-TOF) den Molekülionenpeak von *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin minus CH₃ zeigt ($m/z = 615 [M - CH_3]^+$, $559 [PcTi]^+$). Des Weiteren sind auch schwer abtrennbare Verunreinigungen von [PcH₂] und [PcHLi] vorhanden, sodass kein analysenreines Produkt erhalten werden konnte.

3.4.4. Ureatokomplexe

Bei einigen Isocyanaten gelingt es, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass der Ureatokomplex bevorzugt gebildet wird. Formal lässt sich die Reaktionsgleichung dann wie folgt zeigen:

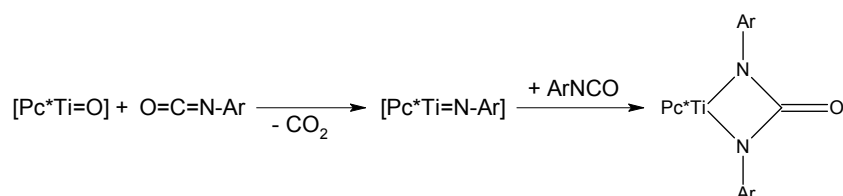


Abb. 40: Umsetzung von [Pc*Ti=O] mit aromatischen Isocyanaten zu den Ureatokomplexen.

Im Abschnitt 3.4.5 werden die Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe im Vergleich diskutiert und weiter auf die spektroskopischen Unterschiede eingegangen.

Die Isolierung der Reinprodukte ist ebenso problematisch wie bei den Imidokomplexen beschrieben (3.4.3).

3.4.4.1. N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

Die Reaktion von 4 Äq. Mesitylisocyanat mit $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ in Chlorbenzol bei 130 °C über 7 h bildet N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin.

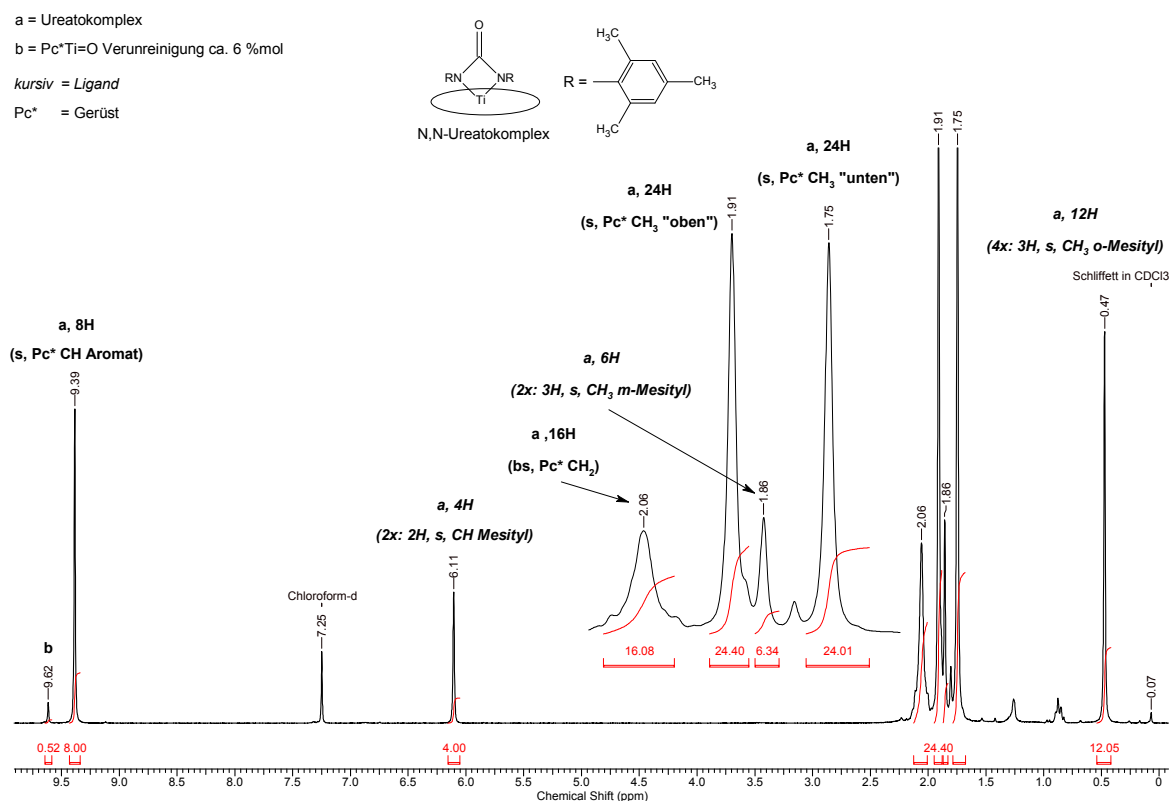


Abb. 41 ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{NMes})_2\text{ureato}]$.

^1H -NMR-Spektroskopie

Das Integralverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 41) von $8^*/4/16^*/24^*/6/24^*/12$ (* = Pc^* Gerüst) entspricht dem Ureatokomplex. Die Protonen des Phthalocyaningerüsts liegen bei 9.39, 2.06, 1.91 und 1.75 ppm, die Protonen des Mesitylureatoliganden liegen bei 6.11(s), 1.86(s) und 0.47(s) ppm. Durch den Mesitylureatoliganden werden die aromatischen Protonensignale des Phthalocyaningerüsts von 9.62 [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$] auf 9.39 ppm verschoben.

Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit dem unter 3.4.2.4 und 3.4.2.5 beschriebenen Daten (vgl.: Abb. 35 und Abb. 37) überein.

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Protonen der beiden Mesitylgruppen übereinander. Lediglich die *ortho*- bzw. *meta*-Methylgruppen verschieben aufgrund der unterschiedlichen Entfernung zum aromatischen Ring und dessen starken Ringstromeffekts auffällig unterschiedlich.

Aber auch bei den Methylgruppen der Mesitylgruppen ist keine weitere Aufspaltung, die auf unterschiedlich positionierte Mesitylgruppen schließen ließe, zu beobachten. Somit zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig den N,N-Ureatokomplex. Beim N,O-Ureatokomplex würde das Spektrum unterschiedliche Verschiebungen für die vom aromatischen Ring verschieden weit entfernten Methyl- bzw. Mesitylgruppen zeigen (1.8.3).

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Das Spektrum zeigt die zu erwartenden Kohlenstoffatome für das Phthalocyaningerüst bei 152.6, 149.0, 133.8, 121.1, 36.0, 35.4, 33.0 und 32.9 ppm. Die Signale für die Mesitylgruppen liegen bei 135.0, 133.1, 129.9, 126.7, 20.9 und 16.4 ppm. Die für den Ureatokomplex charakteristische $\text{N}_2\text{C}=\text{O}$ -Gruppe liegt bei 141.8 ppm.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak minus Mesitylisocyanat bei $m/z = 1134$. Die Abspaltung von Isocyanat aus dem Ureatokomplex unter Bildung des Imidokomplexes wird fast immer beobachtet und scheint unter diesen Bedingungen eine übliche Fragmentierung zu sein.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (vgl.: 3.3.1). Die $\text{Ti}=\text{O}$ -Bande bei 977 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. Die Banden bei 2959 s , 2921 s und 2859 m cm^{-1} zeigen eine deutliche Verbreiterung durch die Mesitylreste. Die für den N,N-Ureatokomplex signifikante Carbonylbande von $\text{N}_2\text{C}=\text{O}$ liegt bei 1687 s cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Die Q-Bande liegt bei 729 nm und die B-Bande bei 354 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 7). Das Spektrum zeigt eine deutliche bathochrome Verschiebung der Q-Bande von 16 nm im Vergleich zu $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (vgl.: 3.4.5).

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für $\text{C}_{83}\text{H}_{94}\text{N}_{10}\text{OTi}$ zeigt für Stickstoff eine Abweichung von 0.67, für Kohlenstoff von 1.05 und für Wasserstoff eine von 0.42 %. Die Abweichung von Kohlenstoff ist zwar etwas höher, liegt aber für Phthalocyaninmetallkomplexe im Toleranzbereich.

3.4.4.2. N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

Setzt man 3 Äq. *p*-Tolylisocyanat in Chlorbenzol bei 130 °C 7 h lang um, erhält man den entsprechenden N,N-Ureatokomplex.

¹H-NMR-Spektroskopie

Das Integralverhältnis im ¹H-NMR-Spektrum von 8*/4/4/16*/6/48* (* = Pc*Gerüst) zeigt eindeutig den Ureatokomplex. Die Protonen des Phthalocyaningerüsts liegen bei 9.43, 2.07, 1.90 und 1.78 ppm, die Protonen des Tolylureatoliganden liegen bei 6.39(d), 4.81(d) und 1.94(s) ppm. Durch den Tolylureatoliganden werden die aromatischen Protonensignale des Phthalocyaningerüsts von 9.62 [Pc*Ti=O] auf 9.43 ppm verschoben.

Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem unter 3.4.2.3 beschriebenen Daten (vgl.: Abb. 34) überein.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt den N,N-Ureatokomplex. Die Tolylgruppen liegen sowohl im aromatischen, als auch im aliphatischen Bereich exakt übereinander. Der N,O-Ureatokomplex würde unterschiedliche Verschiebungen für verschieden weit vom aromatischen Ring entfernte Tolylgruppen zeigen (1.8.3).

¹³C-NMR-Spektroskopie

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Peaks für den Phthalocyanin-ureatokomplex.

Das für den Ureatokomplex charakteristische Kohlenstoffatom der N₂C=O-Gruppe liegt bei 142.1 ppm.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Imidokomplex [Pc*Ti=NTol] als Fragment bei *m/z* = 1106. Die Abspaltung von Isocyanat aus dem Ureatokomplex unter Bildung des Imidokomplexes wird fast immer beobachtet und scheint unter diesen Bedingungen eine übliche Fragmentierung zu sein.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom [Pc*Ti=O] (vgl.: 3.3.1). Die Ti=O-Bande bei 977 cm⁻¹ ist nicht mehr vorhanden. Die für den N,N-Ureatokomplex signifikante Carbonylbande von N₂C=O liegt bei 1678 cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt die Q-Bande bei 710 nm und die B-Bande bei 346 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 8). Das Spektrum ist dem von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ sehr ähnlich. Man beobachtet lediglich eine geringe hypsochrome Verschiebung um 3 bzw. 1 nm.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für $\text{C}_{79}\text{H}_{86}\text{N}_{10}\text{OTi}$ zeigt für Stickstoff eine Abweichung von 0.89, für Kohlenstoff von 1.12 und für Wasserstoff von 0.64 %. Die Abweichung von Kohlenstoff ist zwar etwas höher, liegt aber für Phthalocyaninmetallkomplexe im Toleranzbereich.

3.4.4.3. N,O-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin

Setzt man eine Lösung von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ in Chlorbenzol mit 3 Äq. Tolylisocyanat bei 130 °C über 8 h um, erhält man N,O-p-Tolylimido-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin in einer Ausbeute von etwa 46 % d.Th.

^1H -NMR-Spektroskopie

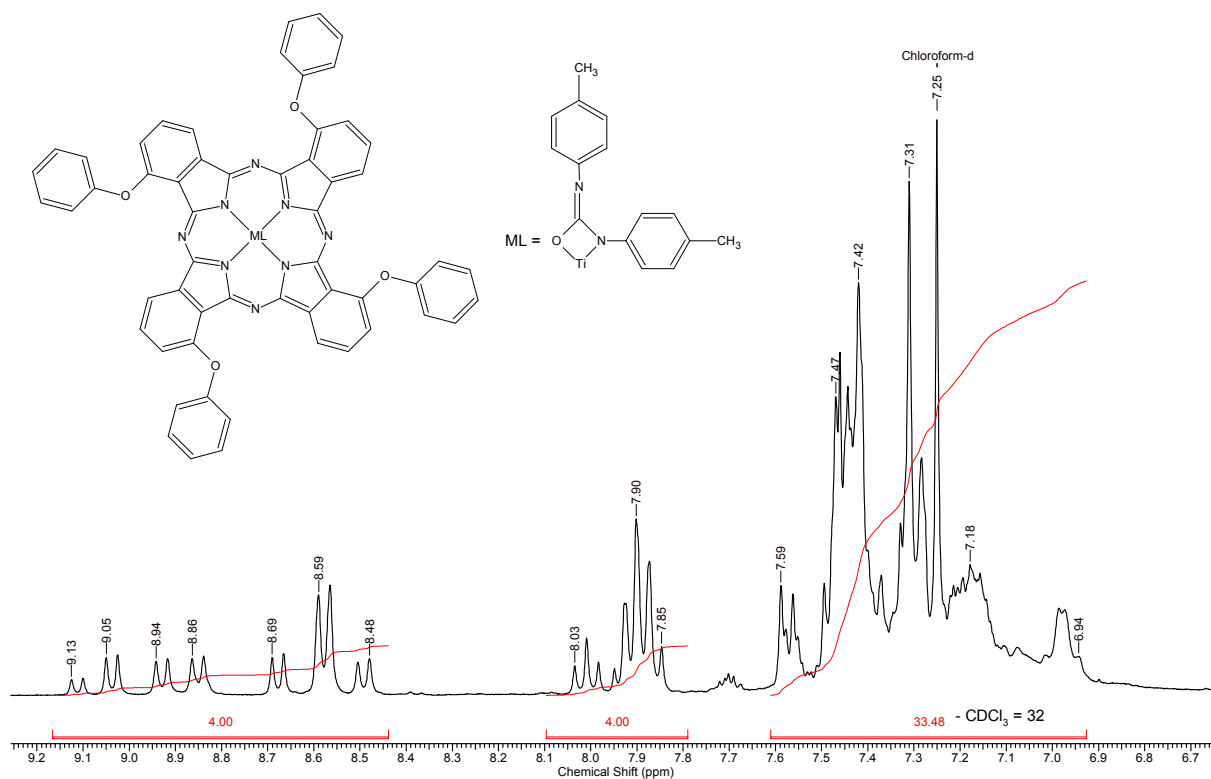


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) von $[(\text{PhO})_4\text{Pc}(\text{NTol})_2\text{ureato}]$.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Ureatokomplexes von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ (Abb. 42) zeigt ein kompliziertes Kopplungsmuster zwischen 9.13 – 6.94 ppm. Der Bereich lässt sich in drei Multipletts bei 9.13 – 8.86 (4), 8.03 – 7.85 (4) und 7.59 – 6.94 (32) ppm einteilen. Die Summe der Integrale ergibt die 40 Protonen des aromatischen Bereiches der Zielverbindung. Ein vergleichbares Kopplungsmuster ist bei dem entsprechenden Edukt $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ zu beobachten (Abb. 24). Der Ureatokomplex zeigt jedoch im letzten Multiplett zusätzlich die acht aromatischen Protonen der beiden Tolygruppen. Die beiden Methylgruppen liegen bei 2.23 und 1.32 ppm. Die unterschiedliche Verschiebung der Methylgruppen lässt sich durch eine unterschiedliche Entfernung zum aromatischen Ring und dessen starken Ringstromeffekts erklären (1.8.3). Eine unterschiedliche räumliche Anordnung der Methyl- bzw. Tolygruppen liegt im N,O-Ureatokomplex vor.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Imidokomplex $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{NTol}]$ als Fragment bei $m/z = 1034$. Die Abspaltung von Isocyanat aus dem Ureatokomplex unter Bildung des Imidokomplexes wird fast immer beobachtet und scheint unter diesen Bedingungen eine übliche Fragmentierung zu sein.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ (vgl.: 3.3.2). Die $\text{Ti}=\text{O}$ -Bande bei 974 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden.

Eine neue Bande bei 1709 cm^{-1} kann wahrscheinlich der $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe des N,O-Ureatokomplexes zugeordnet werden.

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt die Q-Bande bei 719 nm und die B-Bande bei 335 nm (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 9). Das Spektrum ist dem von $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$ sehr ähnlich. Man beobachtet lediglich eine geringe hypsochrome Verschiebung der Q-Bande um 3 nm.

3.4.4.4. N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin

Setzt man eine Mischung aus $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$ mit 3 Äq. Tolylisocyanat in Chlorbenzol bei 130 °C 8 h lang um, erhält man N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin in einer Ausbeute von etwa 65 % d.Th.

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak – Tolylisocyanat bei $m/z = 1296$. Die Abspaltung von Isocyanat aus dem Ureatokomplex wird fast ausschließlich beobachtet.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt nahezu die gleichen Banden wie das Spektrum vom $[\text{Br}_8\text{PcTi=O}]$ (vgl.: 3.3.3). Die Ti=O -Bande bei 922 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden.

Die für den N,N-Ureatokomplex signifikante Carbonylbande von $\text{N}_2\text{C=O}$ liegt bei 1652 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum (vgl.: 3.4.5) zeigt die Q-Bande bei 715 nm . Die B-Bande wird von dem verwendeten Lösungsmittel α -Chlornaphthalin überlagert und lässt sich nicht zuordnen.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{22}\text{Br}_8\text{N}_{10}\text{OTi}$ zeigt für Stickstoff eine Abweichung von 0.04 , für Kohlenstoff von 1.98 und für Wasserstoff eine von 0.34% . Die Abweichung von Kohlenstoff ist recht hoch.

3.4.5. Vergleich der dargestellten Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe

Verbindung	IR (KBr)		UV/Vis
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		($\text{*CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{**}\alpha$ -Chlornaphthalin)
	$\text{^{\#}N}_2\text{C=O}$		λ in nm
	$\text{^{\#\#}C=N-}$	B	$Q_{0.0}$, $Q_{1.0}$, $Q_{2.0}$
$[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$	977m	345	713 , (683), 641 *
$[\text{Pc}^*\text{Ti=NPh}]$		346	713 , 682, 641 *
$[\text{Pc}^*\text{Ti=NDip}]$		343	710 , (681), 640 *
$[\text{Pc}^*\text{Ti (NMes)}_2\text{N,N-ureato}]$	1687s [#]	354	729 , 656 *
$[\text{Pc}^*\text{Ti (NTol)}_2\text{N,N-ureato}]$	1678m [#]	346	710 , 681, 641 *
$[(\text{PhO})_4\text{PcTi=O}]$	974s	335	720 , (688), 648 *
$[(\text{PhO})_4\text{PcTi (NTol)}_2\text{N,O-ureato}]$	1709m ^{\#\#}	335	719 , (688), 648 *
$[\text{Br}_8\text{PcTi=O}]$	922m	**	714 , 681, 642 **
$[\text{Br}_8\text{PcTi (NTol)}_2\text{N,N-ureato}]$	1652m [#]	**	715 **

Tabelle 3: Übersicht der IR- und UV/Vis-Spektren der Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe ($\text{^{\#}N}_2\text{C=O}$, $\text{^{\#\#}C=N-}$, $\text{*CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{}\alpha$ -Chlornaphthalin).**

Im Infrarotspektrum zeigen die Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe die charakteristische Ti=O Bande im Bereich zwischen 977 und 895 cm^{-1} . Die Imidokomplexe zeigen keine solch eindeutige Bande. Die Ureatokomplexe hingegen zeigen für N,N-Ureatokomplexe die charakteristische $\text{N}_2\text{C=O}$ Bande im Bereich zwischen 1650 und 1687 cm^{-1} , für N,O-Ureatokomplexe lässt sich die C=N- im Bereich um 1709 cm^{-1} zuordnen. Zeigt das UV/Vis-Spektrum bei unterschiedlicher peripherer Substitution Verschiebungen der Q-Bande von bis zu 22 nm, so ist der Einfluss axialer Substitution meist wesentlich geringer. Die Verschiebungen betragen hier in der Regel nur etwa 3 nm im Vergleich zu $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$. Eine Ausnahme ist hier der Mesitylureatokomplex $[\text{Pc}^*\text{Ti (NMes)}_2\text{ureato}]$. Er zeigt für die Q-Bande eine Verschiebung von 16 nm im Vergleich zu $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$. (Tabelle 3, Abb. 43)

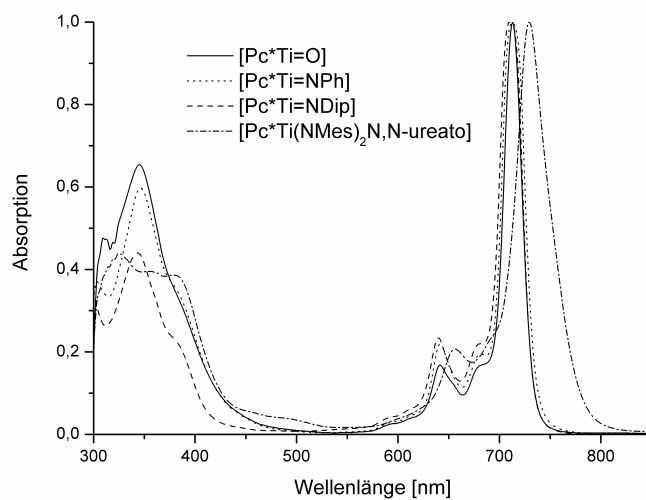
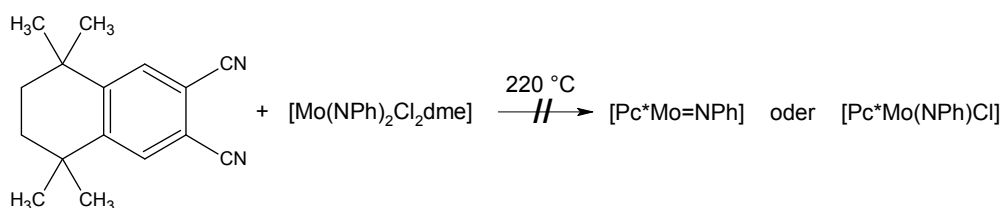


Abb. 43: Vergleich der UV/Vis-Spektren ausgewählter Imido-, Ureato- und Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe; $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$, $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$, $[(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi}=\text{O}]$ in CH_2Cl_2 und $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$ in α -Chlornaphthalin].

3.5. Phthalocyanin-Imidokomplexe von Mo und W

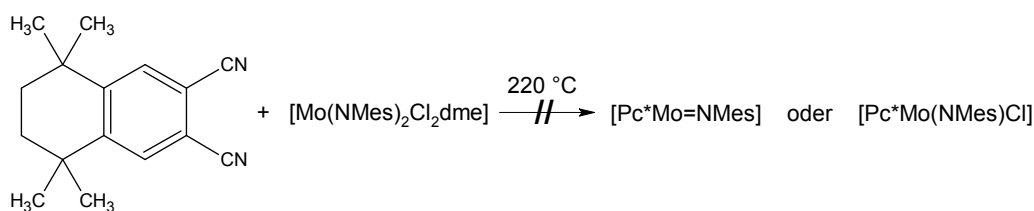
Phthalocyanin-Imidokomplexe der allgemeinen Summenformel $[\text{PcM}(\text{NR})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = -t\text{Bu}, -\text{Mes}$) lassen sich durch Reaktion von Phthalonitril mit $[\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze darstellen.⁵⁰

3.5.1. Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze



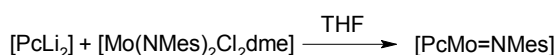
Die Umsetzungen von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$, innig im Verhältnis 1/1 vermischt und 20 min. in der Schmelze auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, ergaben nur braune Feststoffe, die keinem Phthalocyanin zugeordnet werden konnten. Viel wahrscheinlicher ist die Zersetzung der Edukte bei diesen Reaktionsbedingungen.

3.5.2. Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in Lösung



Reaktionen von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in Chlornaphthalin gelöst ergaben ebenfalls keine identifizierbaren Produkte.

3.5.3. Darstellung von Mesitylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin $[\text{PcMo}=\text{NMes}]$



Erste Erfolge zeigten die Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ mit $[\text{PcLi}_2]$ in THF.

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) des isolierten, tief violetten Feststoffes zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 741$. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeaks stimmt sehr gut mit dem berechneten Muster überein.

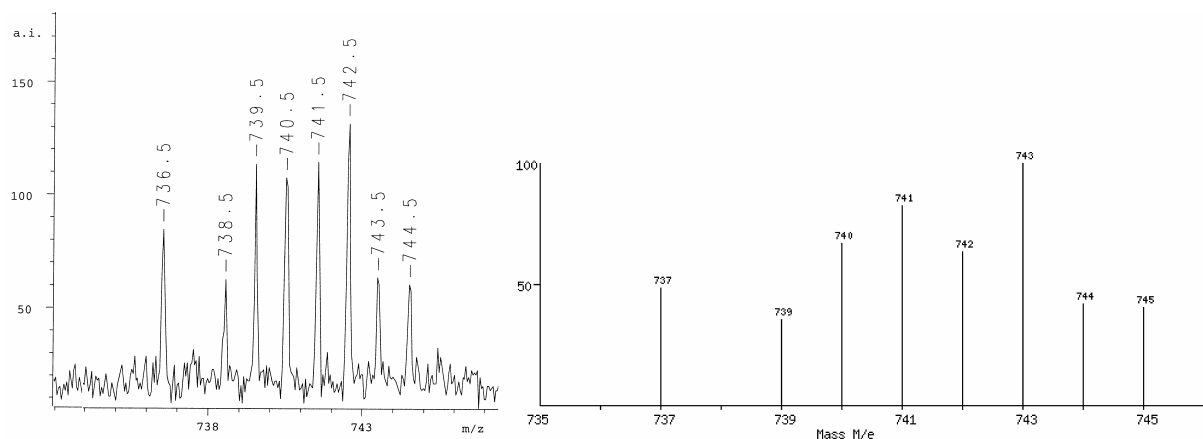


Abb. 44: Gemessenes (MALDI-TOF) und berechnetes Isotopenmuster für [PcMoNMes].

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak $[\text{PcH}]^+$, $[\text{PcH}_2]^+$, $[\text{PcLi}]^+$, $[\text{PcLiH}]^+$ und $[\text{PcH}_2 + \text{Li}]^+$. $[\text{PcH}]^+$ und $[\text{PcH}_2]^+$ stammen wahrscheinlich aus Verunreinigungen, die nicht abgetrennt werden konnten.

Nahe liegend ist die Vermutung, dass die $[\text{PcLi}]^+$, $[\text{PcLiH}]^+$ und $[\text{PcH}_2 + \text{Li}]^+$ Fragmente aus nicht umgesetztem Edukt $[\text{PcLi}_2]$ entstehen. Vergleicht man jedoch das charakteristische Muster von $[\text{PcLi}_2]$ (vgl.: 3.7.5, Abb. 50) fällt das Fehlen der typischen Fragmente $[\text{M} + \text{Li}]^+$ (533), $[2 \text{ M} + \text{Li}]^+$ (1059), $[2 \text{ M} + 2 \text{ Li}]^+$ (1066) und $[2 \text{ M} + 3 \text{ Li}]^+$ (1073) für $[\text{PcLi}_2]$ auf. Eine Verunreinigung der Probe mit dem Edukt $[\text{PcLi}_2]$ lässt sich so nahezu ausschließen.

Eine Erklärung für diese Fragmente sind Rekombinierungsreaktionen mit LiCl Verunreinigungen. LiCl entsteht bei der Reaktion als Nebenprodukt und lässt sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur schwer vollständig abtrennen.

Eine weitere Möglichkeit sind Verunreinigungen im Edukt $[\text{PcLi}_2]$, die nicht wie unter 3.7.5 beschrieben durch die erweiterte Aufreinigung entfernt wurden.

Infrarotspektroskopie

Die für das unsubstituierten Phthalocyanin bekannten Banden (Siehe 1.8.1) finden sich zum Großteil wieder, wobei einige Banden eine deutliche Verschiebung erfahren haben, Andere kaum.

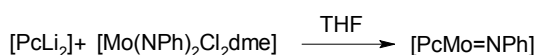
In Klammern sind die vergleichbaren Banden von $[\text{PcMoN}]^{97}$ angegeben: 1605w (1605), 1499m (1470), 1437m (1414), 1324s (1331), 1276m, 1159w (1163), 1115s (1119), 1093s (1090), 1051s (1066), 1003s, 872m (895), 779w (781), 751s (750) und 730s (729) cm^{-1} .

Die Aryl-H-Valenzschwingungen des Mesitylimidoliganden liegen bei 3045w cm^{-1} .

Bei den hinzugekommenen Banden fällt besonders die Bande bei 1003s cm^{-1} auf. Eine vergleichbare Bande zeigt $[\text{PcMoNPh}]$ (3.5.4) bei 1002s cm^{-1} . Ursache dieser Bande könnte durchaus die Mo=N-Gruppe sein.

Die Mo \equiv N-Bande⁹⁷ liegt bei 953 und die Mo=O-Bande¹³⁰ bei 974 cm^{-1} in den entsprechenden Verbindungen.

3.5.4. Darstellung von Phenylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin $[\text{PcMo}=\text{NPh}]$



Die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ mit $[\text{PcLi}_2]$ in THF bildet $[\text{PcMo}=\text{NPh}]$ als tief violetten Feststoff.

Das Massenspektrum (MALDI-TOF) zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 699$. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeaks stimmt sehr gut mit dem berechneten Muster überein.

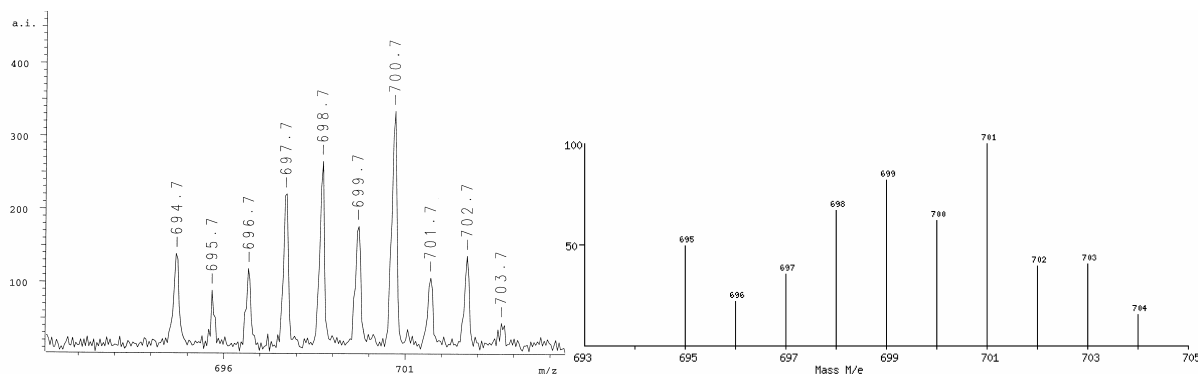


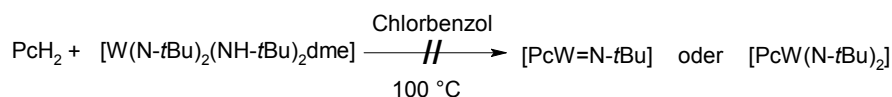
Abb. 45: Gemessenes und berechnetes Isotopenmuster für $[\text{PcMo}=\text{NPh}]$.

Das Massenspektrum zeigt wie bei $[\text{PcMo}=\text{NMes}]$ (3.5.3) neben dem Molekülionenpeak $[\text{PcH}]^+$, $[\text{PcH}_2]^+$, $[\text{PcLi}]^+$, $[\text{PcLiH}]^+$ und $[\text{PcH}_2\text{Li}]^+$ Fragmente. Die verschiedenen möglichen Ursachen sind unter (3.5.3) erläutert.

Infrarotspektroskopie

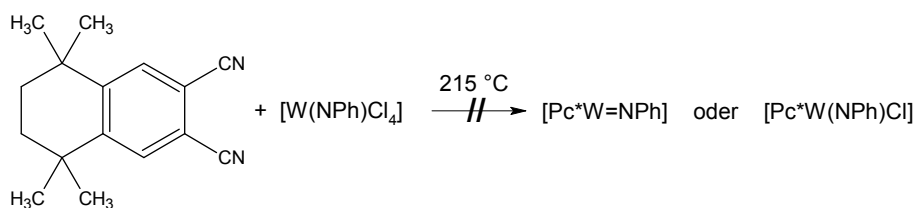
Das IR-Spektrum von $[\text{PcMo}=\text{NPh}]$ ist nahezu identisch mit dem Spektrum für $[\text{PcMo}=\text{NMes}]$ (3.5.3). (Interpretation und Bandenzuordnung siehe 3.5.3)

3.5.5. Versuch der Synthese von *t*-Butylimido-wolfram-phthalocyanin



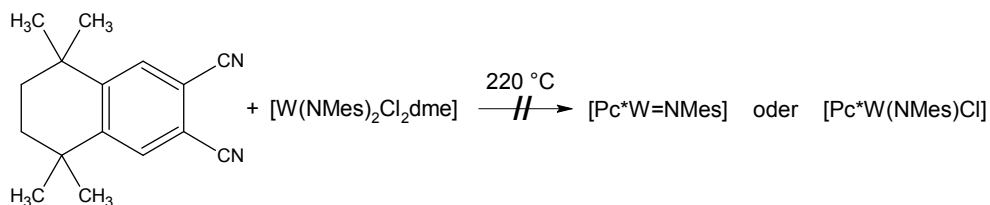
Versuche, PcH_2 mit $[\text{W}(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{NH-}t\text{Bu})_2]$ in Chlorobenzol zu *t*-Butylimido-wolfram-phthalocyanin umzusetzen, scheiterten. Es konnte lediglich das Edukt PcH_2 isoliert werden.

3.5.6. Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{W}(\text{NPh})\text{Cl}_4]$ in der Schmelze



Reaktionen von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{W}(\text{NPh})\text{Cl}_4]$ bei 220 °C in der Schmelze ergaben nur braune Feststoffe, die keinem Phthalocyanin zugeordnet werden konnten.

3.5.7. Umsetzung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze



Auch die Umsetzungen von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin mit $[\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze ergaben nur braune Feststoffe, die keinem Phthalocyanin zugeordnet werden konnten.

3.6. Katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten mit $[\text{PcTi=O}]$ als Katalysator

3.6.1. Allgemeine katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten

Carbodiimide stellen in der organischen Chemie aufgrund ihrer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten eine wichtige Verbindungsklasse dar. Sie dienen unter anderem bei Veresterungen, Cyclisierung, Heterocyclensynthesen oder zur Wasserabspaltung bei der Peptidsynthese.

Diaryl- und Dialkylcarbodiimide ließen sich auf katalytischem Wege erstmals Ende der 1950er Jahre aus Isocyanaten und Phospholanen oder Phospholenen als Katalysator in guter Ausbeute und Reinheit darstellen, wobei die Ausbeuten an Diarylcarbodiimiden nahezu quantitativ sind^{131,132,133}. Frühere Methoden führten zu niedrigen Ausbeuten und sehr unreinen Produkten^{134,135}. Mittlerweile kennt man eine Vielzahl weiterer Katalysatoren, wie z.B: $\text{EP}(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$)¹³⁶, $\text{V}(\text{E})(\text{OR})_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{NR}$)¹³⁷ und $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{alkyl, aryl}$)¹³⁸.

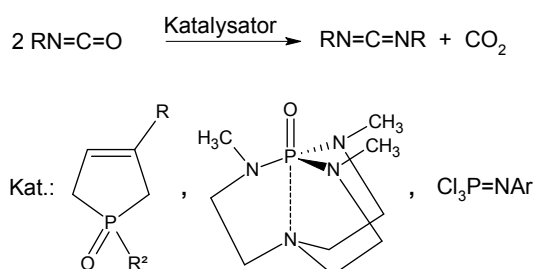


Abb. 46: Katalytische Carbodiimidsynthese aus Isocyanaten.

3.6.2. Darstellung von Carbodiimiden mit $[\text{PcTi=O}]$ als Katalysator

Bei der Darstellung einiger Phthalocyanin-Imidokomplexe aus Isocyanaten in dieser Arbeit zeigte sich, dass bei bestimmten Versuchsbedingungen die entsprechenden Carbodiimide in hoher Ausbeute als Nebenprodukt anfielen (Siehe 3.4 insbesondere 3.4.1).

Allgemein lässt sich die Reaktion wie folgt beschreiben:

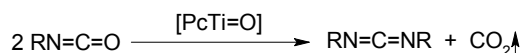


Abb. 47: Katalytische Isocyanat-Metathese zu Carbodiimiden und CO_2 mit $[\text{PcTi=O}]$ als Katalysator.

Temperaturen zwischen 170 und 190 °C und eine Reaktionszeit von durchschnittlich 6 Tagen führten bei einigen Isocyanaten zur vollständigen Umsetzung zu den Metatheseprodukten. Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat und *p*-Tolylisocyanat lieferten die entsprechenden Carbodiimide in hoher Reinheit. Die Umsetzung der beiden letzten Isocyanate erfolgte nahezu quantitativ, Ausbeuteverluste ergaben sich erst durch die destillative Isolierung.

2,6-Diisopropylphenylisocyanat reagiert aufgrund der sterischen Hinderung nahezu nicht zu Carbodiimid.

Die Umsetzung von Benzoylisocyanat führt zu einem hoch schmelzenden Produktgemisch, das weder dem Edukt noch dem Carbodiimid zuzuordnen ist. Die hohe Reaktionstemperatur scheint zu Folgeprodukten zu führen. Eine niedrigere Reaktionstemperatur zeigte keinen Umsatz.

Die Reaktion von *p*-Toluolsulfonylisocyanat bildet bei moderaten Reaktionstemperaturen kein Produkt, hohe Temperaturen führen zu Zersetzungs- und Folgeprodukten.

Auch bei der Reaktion von *p*-Chlorphenylisocyanat entsteht nur ein hoch schmelzendes Produktgemisch.

Die Umsetzung von Isopropylisocyanat führt aufgrund der, durch den Siedepunkt begrenzten, niedrigen Reaktionstemperatur zu keinem Umsatz.

Tabellarisch lassen sich die Ergebnisse wie folgt veranschaulichen. Die Ausbeuteverluste für Diphenylcarbodiimid und Di(*p*-tolyl)carbodiimid lassen sich auf die Isolierung durch Destillation zurückführen (Ansatzgröße etwa 10 mL).

Produkt	Ausbeute	Reaktionsbedingungen	
	Isoliert	Temperatur	Zeit
	(destilliert)		
	(%)	(°C)	(d)
Di(cyclohexyl)carbodiimid	10.1	170	6
Di(phenyl)carbodiimid	78.2	170	6
Di(<i>p</i> -tolyl)carbodiimid	84.7	190	6
Di(isopropyl)carbodiimid	0	80	6
Di(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid	0	190	6
Di(benzoyl)carbodiimid	0	120	3
Di(<i>p</i> -toluolsulfonyl)carbodiimid	0	25, 60, 120	1, 2, 3
Di(4-chlorphenyl)carbodiimid	0	190	6

Tabelle 4: $[\text{PcTi=O}]$ katalysierte Carbodiimidsynthese (0.3 mol% Katalysator).

Erfolgt eine Umsetzung zum entsprechenden Carbodiimid, zeigt das Katalysatorsystem $[\text{PcTi=O}] / [\text{PcTi=NR}]$ einige große Vorteile gegenüber hydrolyselabilen Katalysatoren. Der Katalysator weist eine extrem hohe chemische und thermische Beständigkeit auf und muss somit nicht ausgetauscht werden. Des Weiteren lassen sich die Produkte in hoher Reinheit aus der Reaktionsmischung abdestillieren, wobei das Katalysatorsystem als Feststoff zurückbleibt und mit neuem Edukt reagieren kann.

Der Katalysekreislauf lässt sich wie folgt veranschaulichen:

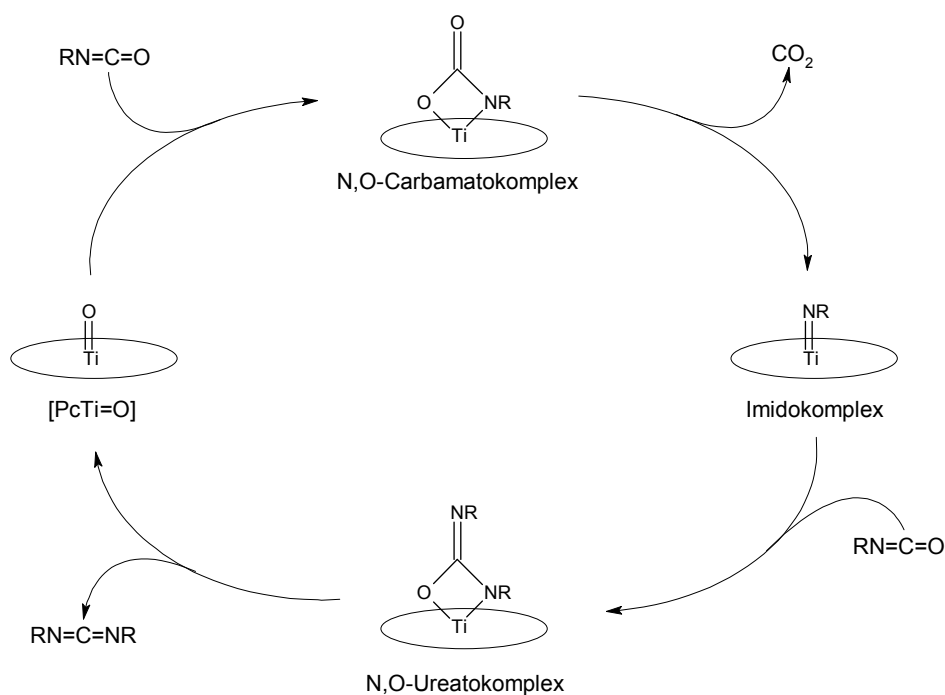


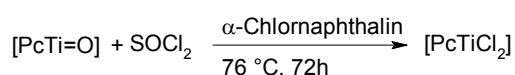
Abb. 48: Katalysekreislauf der Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten mit $[\text{PcTi=O}]$ als Katalysator (Das Phthalocyaningerüst ist als Ellipse vereinfacht dargestellt)

Siehe auch: 3.4.1 Mechanistische Betrachtungen.

3.7. Weitere Phthalocyanin-Metall-Komplexe

3.7.1. Dichloro-titan(IV)-phthalocyanin (neue Synthesemethode)

Da [PcTi=O] in größeren Mengen zur Verfügung stand und die Synthese eine gut erprobte Standardreaktion ist, war es nahe liegend, [PcTi=O] als Ausgangsverbindung für die Synthese von [PcTiCl₂] zu verwenden.



Als wenig aufwändige und sehr effektive Methode stellte sich die Umsetzung mit Thionylchlorid in der Siedehitze heraus. Für eine quantitative Umsetzung muss dem Reaktionsgemisch noch α -Chlornaphthalin als Lösungsmittel zugegeben werden. [PcTiCl₂] lässt sich so mit einer Ausbeute von etwa 90 % d.Th. gewinnen.

Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak $m/z = 631$ und das Fragment $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ bei $m/z = 595$.

Infrarotspektroskopie

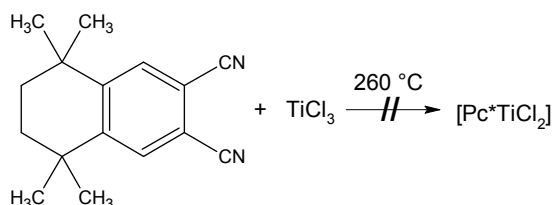
Die für das unsubstituierten Phthalocyanin bekannten Banden finden sich zum Großteil wieder. Eine Bande für Ti=O bei 964 cm^{-1} ist nicht zu beobachten. Hinzu kommen zwei Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der *cis*-Ti-Cl Gruppen bei 399 und 348 cm^{-1} (vgl.²⁰).

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse für C₃₂H₁₆N₈Cl₂Ti zeigt für Stickstoff eine Abweichung von 1.07, für Kohlenstoff von 0.51 und für Wasserstoff eine von 0.16 %. Die Abweichung des Wertes für Stickstoff ist zwar etwas höher, liegt aber für Phthalocyaninmetallkomplexe im Toleranzbereich.

3.7.2. Versuch der Darstellung von Dichloro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

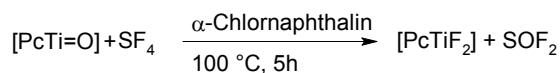
Der Versuch, $[\text{Pc}^*\text{TiCl}_2]$ in Anlehnung an die in der Literatur¹³⁹ bekannte Methode für $[\text{PcTiCl}_2]$ darzustellen, gelang nicht.



Die Reaktion von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-Tetramethyltetralin mit Titantrichlorid bei $260\text{ }^\circ\text{C}$ führte in niedriger Ausbeute zu einem Produktgemisch aus verschiedenen Phthalocyaninen. Eine Isolierung der einzelnen Produkte gelang nicht und wäre wegen der geringen Ausbeute auch nicht effektiv.

Eine geeignete Methode könnte die unter 3.7.1 vorgestellte Synthese darstellen.

3.7.3. Difluoro-titan(IV)-phthalocyanin



Durch Umsetzen einer mit SF_4 -Gas gesättigten Suspension von $[\text{PcTi=O}]$ in α -Chlornaphthalin bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in einem fest verschlossenen Teflonschlenkrohr erhält man $[\text{PcTiF}_2]$ in einer Ausbeute von etwa 69 % d.Th.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigen den Molekülionenpeak $m/z = 598$. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeak stimmt sehr gut mit dem berechneten Muster überein (Abb. 49). Das Spektrum zeigt neben dem Molekülion noch das Fragment $[\text{M} - \text{F}]^+$ bei $m/z = 579$.

Das MS-EI-Spektrum zeigt ebenfalls das Molekülion und das Fragment $[\text{M} - \text{F}]^+$.

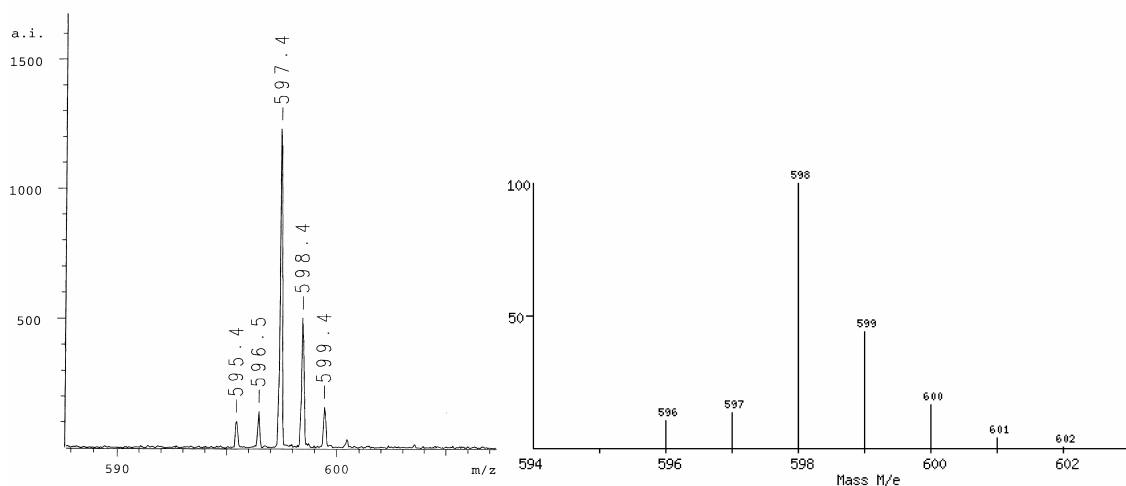


Abb. 49: Gemessenes (MALDI-TOF) und berechnetes Isotopenmuster für [PcTiF₂]

Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum zeigt wieder gute Übereinstimmungen mit den bekannten Banden des Phthalocyaningerüsts. Die Bande für Ti=O bei 964 cm⁻¹ ist sehr schwach vorhanden. Da weder das MS-EI- noch das MALDI-TOF-Spektrum [PcTi=O] zeigt, ist davon auszugehen, dass die Probe bei der IR-Messung mit etwas Feuchtigkeit reagiert hat.

UV/Vis-Spektroskopie

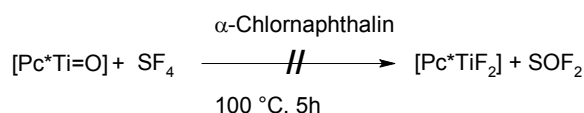
Das UV/Vis-Spektrum zeigt die Q-Bande bei 699 nm, die B-Bande wird vom verwendeten Lösungsmittel α -Chlornaphthalin überdeckt (7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 10).

CHN-Analyse

Der Wert für Stickstoff weicht um 0.77, der für Kohlenstoff um 1.35 und der für Wasserstoff um 0.04 % ab. Die Werte liegen bis auf den Wert für Kohlenstoff gut im Rahmen für Phthalocyaninkomplexe. Die etwas größere Abweichung des Kohlenstoffwertes kann durch höhere Abweichungen bei fluorierten Verbindungen begründet werden.

3.7.4. Versuch der Darstellung von Difluoro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

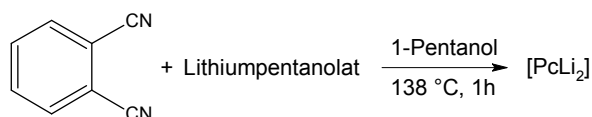
Versuche, die unter 3.7.3 beschriebene Synthese auf Difluoro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin zu übertragen, gelangen nicht.



Das entstandene Produktgemisch konnte nicht aufgetrennt werden. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das gewünschte Produkt nur in sehr kleiner Menge entstanden war. Das Produktgemisch bestand hauptsächlich aus Zerfallsprodukten. Eine Isolierung von $[\text{Pc}^*\text{TiF}_2]$ war nicht möglich.

3.7.5. Dilithium-phthalocyanin (Literatursynthese)

Dilithium-phthalocyanin wird im Allgemeinen nach der „Amylatmethode“¹⁴⁰ dargestellt. Hierbei wird das Phthalodinitril mit Lithiumamylat bei 138 °C umgesetzt. Die Ausbeute liegt bei etwa 59 % d.Th.. Bei der Isolierung verwendet man Aceton um $[\text{PcLi}_2]$ von $[\text{PcHLi}]$ abzutrennen.



Um das Produkt in sehr hoher Reinheit zu erhalten, wurde es über die in der Literatur beschriebene Aufreinigungsmethode hinaus mit THF extrahiert. THF lässt sich besser trocknen als Aceton und garantiert so eine Abtrennung des reinen $[\text{PcLi}_2]$ von dem bei der Isolierung durch Aceton und durch Feuchtigkeitsreste entstandenen Nebenprodukten.

^1H -NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO) zeigt zwei Pseudosingulets bei 9.33 und 8.08 ppm.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO) sind die vier Kohlenstoffatome des $[\text{PcLi}_2]$ bei 154.2, 140.1, 127.5 und 121.6 ppm zu erkennen.

Massenspektrometrie

Die MALDI-Ionisierungsmethode kann nicht nur MH^+ -Ionen erzeugen, sondern auch MLi^+ -Ionen bilden. Hierbei können sich auch sogenannte 2 M-Addukte bilden, bei denen der Ladungsträger (Li^+) zwischen den Molekülen sitzt.

Die planare Struktur der Phthalocyanine begünstigt diese noch. Dies wird besonders interessant für Phthalocyaninkomplexe, die Lithium enthalten, zumal das lithiierte Phthalocyanin auch als Lithium übertragende Matrix fungiert.

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak $[\text{PcLi}_2]^+$ (526) die Lithium-Addukte $[\text{M} + \text{Li}]^+$ (533), $[2 \text{ M} + \text{Li}]^+$ (1059), $[2 \text{ M} + 2 \text{ Li}]^+$ (1066) und $[2 \text{ M} + 3 \text{ Li}]^+$ (1073). Das Fragment $[\text{PcHLi}]^+$ wurde nicht beobachtet.

Dieses typische Muster kann zum Vergleich herangezogen werden und zeigen, ob eine Probe $[\text{PcLi}_2]$ enthält.

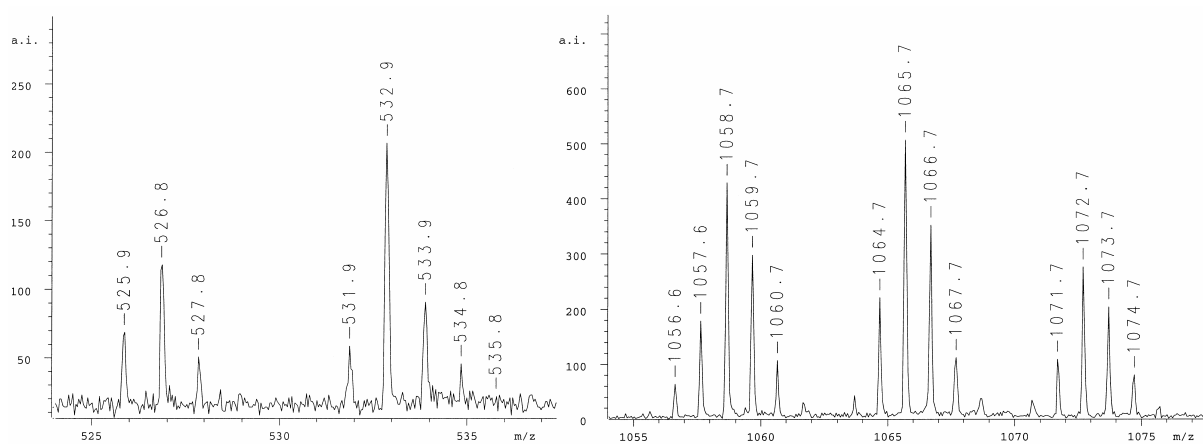
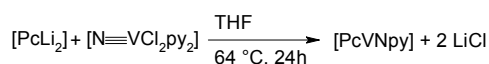


Abb. 50: MALDI-TOF-Spektrum $[\text{PcLi}_2]$

$m/z = 526 [\text{M}]^+$, $533 [\text{PcLi}_2 + \text{Li}]^+$, $1059 [2 \text{ PcLi}_2 + \text{Li}]^+$, $1066 [2 \text{ PcLi}_2 + 2 \text{ Li}]^+$, $1073 [2 \text{ PcLi}_2 + 3 \text{ Li}]^+$.

3.7.6. Nitrido-vanadium-phthalocyanin

Die Reaktion von $[\text{PcLi}_2]$ mit einem Äquivalent $[\text{N}\equiv\text{VCl}_2\text{py}_2]$ ¹⁴¹ bildet $[\text{PcV}(\text{N})\text{py}]$ als violetten Feststoff mit einer Ausbeute von etwa 43 % d.Th..



Massenspektrometrie

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak $[\text{PcVN}]^+$ bei $m/z = 578$ das Pyridin-Addukt (656) und das Fragmente $[\text{PcV}]^+$ (563).

Des Weiteren sind die Fragmente $[\text{PcH}]^+$, $[\text{PcH}_2]^+$, $[\text{PcLi}]^+$, $[\text{PcLiH}]^+$ und $[\text{PcH}_2 + \text{Li}]^+$ vertreten.

Nahe liegend ist die Vermutung, dass diese Fragmente aus nicht umgesetztem Edukt $[\text{PcLi}_2]$ entstehen.

Vergleicht man jedoch das charakteristische Muster von $[\text{PcLi}_2]$ (vgl.: 3.7.5, Abb. 50) fällt das Fehlen der typischen Fragmente $[\text{M} + \text{Li}]^+$ (533), $[2 \text{ M} + \text{Li}]^+$ (1059), $[2 \text{ M} + 2 \text{ Li}]^+$ (1066) und $[2 \text{ M} + 3 \text{ Li}]^+$ (1073) für $[\text{PcLi}_2]$ auf. Eine Verunreinigung der Probe mit dem Edukt $[\text{PcLi}_2]$ lässt sich so nahezu ausschließen.

$[\text{PcH}]^+$ und $[\text{PcH}_2]^+$ Fragmente können von Fragmentierungsreaktionen stammen.

Eine alternative Erklärung sind Verunreinigungen im Edukt, die nicht wie unter 3.7.5 beschrieben durch die erweiterte Aufreinigung entfernt wurden.

Eine weitere Möglichkeit sind LiCl-Verunreinigungen, die bei der Reaktion anfallen und aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht vollständig abgetrennt wurden. Diese können durch Rekombination zu den beobachteten lithiierten Fragmenten führen.

Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum zeigt weitgehendst eine Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von $[\text{PcV=O}]$ (vgl.: 3.3.9). Die V=O-Bande bei 1001 cm^{-1} fehlt natürlich. Eine Bande bei 1005 cm^{-1} kann $\tilde{\nu}(\text{V}\equiv\text{N})$ zugeordnet werden.

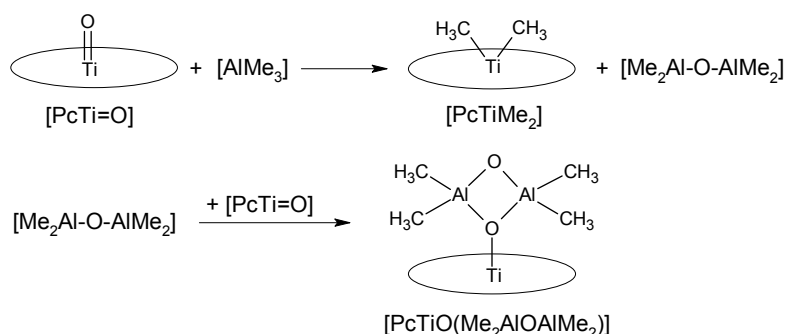
3.7.7. Dimethyl-titan(IV)-phthalocyanin vs. $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$

Zur Synthese von Dimethyl-titan(IV)-phthalocyanin $[\text{PcTiMe}_2]$ sind $[\text{PcTi=O}]$ und $[\text{PcTiCl}_2]$ naheliegende Edukte. Umsetzungen mit dem Grignard-Reagenz MeMgCl zeigten, wie unter 3.1.1 beschrieben, keine Erfolge.

Als viel versprechendes Methylierungsmittel bot sich Trimethylaluminium $[\text{AlMe}_3]$ an. Erste Reaktionen mit $[\text{PcTiCl}_2]$ als Edukt führten jedoch nicht zum Erfolg. Als Produkt konnte nur unreaktiertes PcTiCl_2 massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Setzt man jedoch $[\text{PcTi=O}]$ mit $[\text{AlMe}_3]$ um, zeigen sich erste Erfolge. Die Umsetzung von $[\text{PcTi=O}]$ mit 4 Äq. $[\text{AlMe}_3]$ in Chlorbenzol über 4 h bei 45°C führt zu einer dunkelgrünen Reaktionslösung. Unreaktiertes $[\text{PcTi=O}]$ lässt sich durch Zentrifugieren abtrennen und aus der zurückbleibenden Lösung lässt sich durch Überschichten mit Hexan ein türkiser Feststoff isolieren. Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) zeigen den Molekülionenpeak von $[\text{PcTiMe}_2]$ bei $m/z = 591$ und einem weiteren Peak bei $m/z = 576$, was auf $[\text{PcTi=O}]$ schließen lässt. Da unreaktiertes $[\text{PcTi=O}]$ jedoch vorher abgetrennt wurde, stammt das $[\text{PcTi=O}]$ im Massenspektrum höchstwahrscheinlich aus der Fragmentierung von $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$.

Dieser Alumoxankomplex wird durch die Nebenreaktion von $[\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2]$, welches bei der eigentlichen Reaktion als Nebenprodukt entsteht, mit dem Edukt $[\text{PcTi=O}]$ gebildet.



Bei einer weiteren Umsetzung von $[\text{PcTi=O}]$ mit 10 Äq. $[\text{AlMe}_3]$ über 9 h bei 80 °C in Toluol fielen beim langsamen Abkühlen im Ölbad Kristalle aus. Die Analyse der Kristalle und des Niederschlags zeigten im Massenspektrum einen Peak bei $m/z = 576$ $[\text{PcTi=O}]$, der aus der Fragmentierung von $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$ herrührt. Die Elementaranalyse (CHN) stimmt beeindruckend gut mit der für $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$ berechneten überein. Die Abweichung des Wertes für Stickstoff beträgt 0.18, für Kohlenstoff 0.06 und für Wasserstoff 0.01 %.

Molekülstruktur

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ (siehe auch 6 Kristallographischer Anhang). Der innere sechzehngliedrige C-N-Ring ist eben gebaut. Das Titanatom ragt um 0.638 Å aus der N_4 -Ebene heraus. Die vier inneren N-Atome und das O-Atom ergeben somit eine quadratisch pyramidale Koordination. Der Abstand zwischen Titan und Sauerstoff O(1) beträgt 1.856 Å und liegt somit im Bereich einer Doppelbindung. Zum Vergleich ragt das Titanatom im $[\text{PcTi=O}]$ (triklin) um etwa 0.72 Å aus der N_4 -Ebene heraus und der Ti-O-Abstand beträgt etwa 1.63 Å.²⁴ Beim $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ beträgt der Abstand des Titanatoms zur N_4 -Ebene 0.755 Å und der Ti-O-Abstand 1.645 Å. Die Ti-N-Abstände entsprechen mit etwa 2.044 Å den erwarteten Abständen für Einfachbindungen vergleichbarer Komplexe. Bei $[\text{PcTi=O}]$ liegen diese Abstände bei 2.07 Å und bei $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ bei etwa 2.11 Å. Die N-Ti-N-Winkel liegen bei etwa 84.3 ° und sind somit ähnlich den Winkeln in $[\text{PcTi=O}]$ mit etwa 84.8 °²⁴.

Die Winkelsumme der Winkel um das Sauerstoffatom O(1) ergibt 359.4 ° und zeigt somit die trigonal planare Koordination. Die Al-O(1)-Abstände liegen bei 1.843 Å und die Al-O(2)-Abstände bei 2.185 Å. Der Al_2O_2 -Ring ist nahezu symmetrisch mit paarweise nahezu gleichen Al(1)-O(1) und Al(2)-O(1)- bzw. Al(1)-O(2)- und Al(2)-O(2)-Abständen. Der Abstand der beiden Aluminiumatome ist 2.699 Å.

Hierbei ist besonders interessant, dass die beiden O(2)-Al-Abstände um etwa 0.34 Å länger sind als die beiden korrespondierenden O(1)-Al-Abstände zum dreifach koordiniertem O(1)-Atom.

Eine Recherche in der „Cambridge Structural Database“ (CSD) zeigte keine vergleichbare Al₂O₂-Einheit mit nur einem dreifach koordiniertem Sauerstoffatom. Die Suche zeigte einige wenige symmetrische Alumoxane, bei denen beide Sauerstoffatome eine weitere Bindung zu einem Metall aufwiesen. So bildet die Umsetzung von [Cp₂ZrO]₃ mit Trimethylaluminium das Dimer [Cp₂Zr(CH₃)OAl(CH₃)₂]₂ mit einem symmetrischen Al₂O₂-Ring.¹⁴² Der Zr-O-Abstand beträgt jeweils 2.044(2) Å. Die Al-O-Abstände mit je 1.845(2) Å liegen exakt in dem Bereich der Al(1)-O(1)- bzw. Al(2)-O(1)-Abstände von [PcTiO(Me₂AlOAlMe₂)] mit rund 1.843 Å. Der Al^{···}Al*-Abstand in [Cp₂Zr(CH₃)OAl(CH₃)₂]₂ ist mit 2.667(1) Å direkt vergleichbar mit dem Al(1)^{···}Al(2)-Abstand von 2.699 Å in [PcTiO(Me₂AlOAlMe₂)].

Ausgewählte Abstände in Å		Ausgewählte Winkel in °	
Ti(1)-O(1)	1.856(9)	N(1)-Ti(1)-N(12)	83.7(4)
N(1)-Ti(1)	2.044(12)	N(12)-Ti(1)-N(22)	83.7(5)
N(12)-Ti(1)	2.065(10)	N(22)-Ti(1)-N(32)	85.1(5)
N(22)-Ti(1)	1.912(13)	N(32)-Ti(1)-N(1)	84.5(4)
N(32)-Ti(1)	2.054(10)	N(32)-Ti(1)-N(12)	144.6(5)
O(1)-Al(1)	1.818(10)	N(1)-Ti(1)-N(22)	141.6(5)
O(1)-Al(2)	1.868(10)	Ti(1)-O(1)-Al(1)	136.0(6)
Al(1)-O(2)	2.190(20)	Ti(1)-O(1)-Al(2)	129.3(5)
Al(2)-O(2)	2.180(20)	Al(1)-O(1)-Al(2)	94.1(5)
Al(1) ^{···} Al(2)	2.699(7)	Al(1)-O(2)-Al(2)	76.2(7)
		O(1)-Al(1)-O(2)	95.0(6)
		O(1)-Al(2)-O(2)	93.9(6)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von [PcTiO(Me₂AlOAlMe₂)].

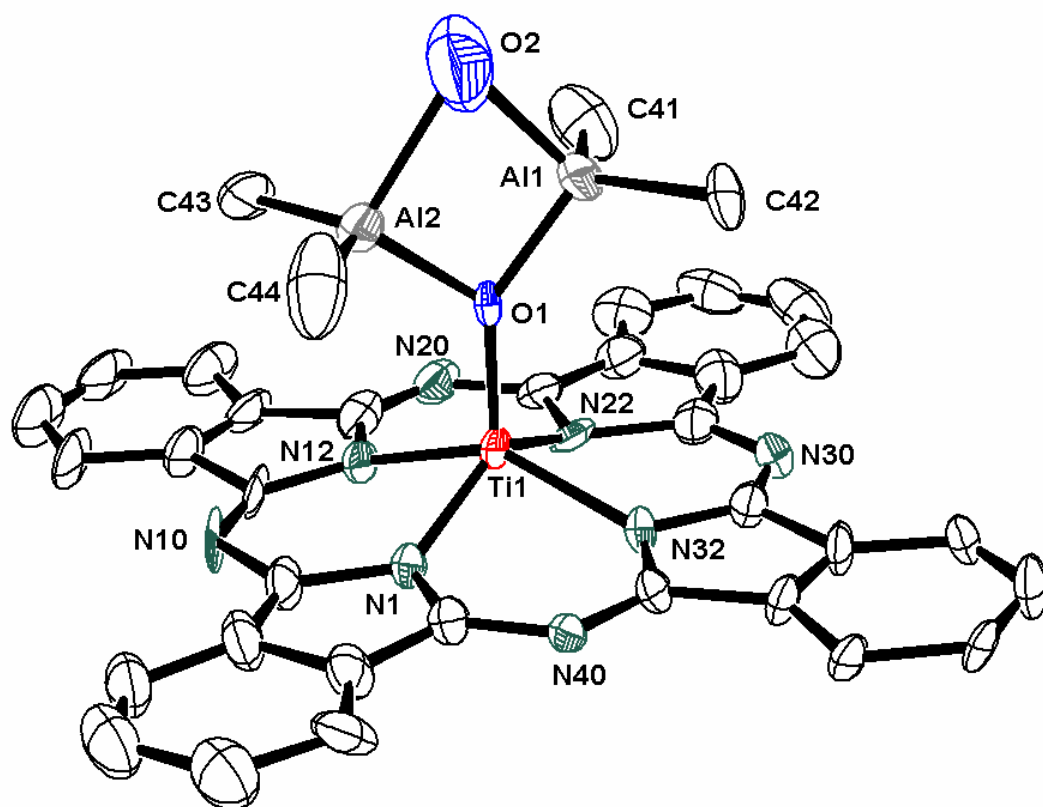


Abb. 51: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$.

4. Zusammenfassung

Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer löslicher Phthalocyaninmetallkomplexe mit chemisch interessanter axialer Funktionalität am zentralen Metallatom. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zuerst die neuen peripher substituierten Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralinoporphyrazin $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (Abb. 52), Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}]$, Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin $[\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}]$, Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin $[\text{Cl}_{16}\text{PcTi}=\text{O}]$ und Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin $[(\text{Heptynyl})_8\text{PcTi}=\text{O}]$ synthetisiert. In einem zweiten Schritt erfolgte die axiale Substitution und die weitere Erschließung der bisher nahezu unbekannten Imido- und Ureato-Metall-Phthalocyaninkomplexe. So gelang erstmals die Darstellung der Imidokomplexe $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NPh}]$, $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{NDip}]$ und $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ sowie der N,O- und N,N-Ureatokomplexe(2-) $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{NMes})_2\text{N,N-ureato}]$, $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{NTol})_2\text{N,N-ureato}]$, $[\text{Br}_8\text{PcTi}(\text{NTol})_2\text{N,N-ureato}]$ und $[(\text{PhO})_4\text{PcTi}(\text{NMes})_2\text{N,O-ureato}]$. (Abb. 53)

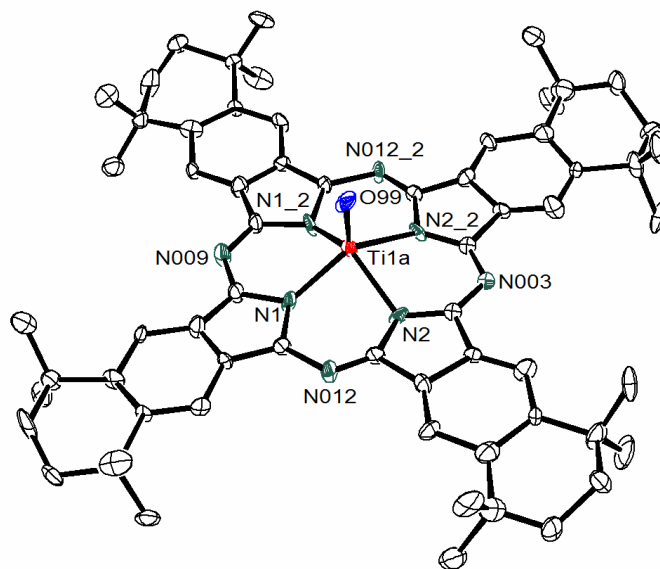


Abb. 52: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$.

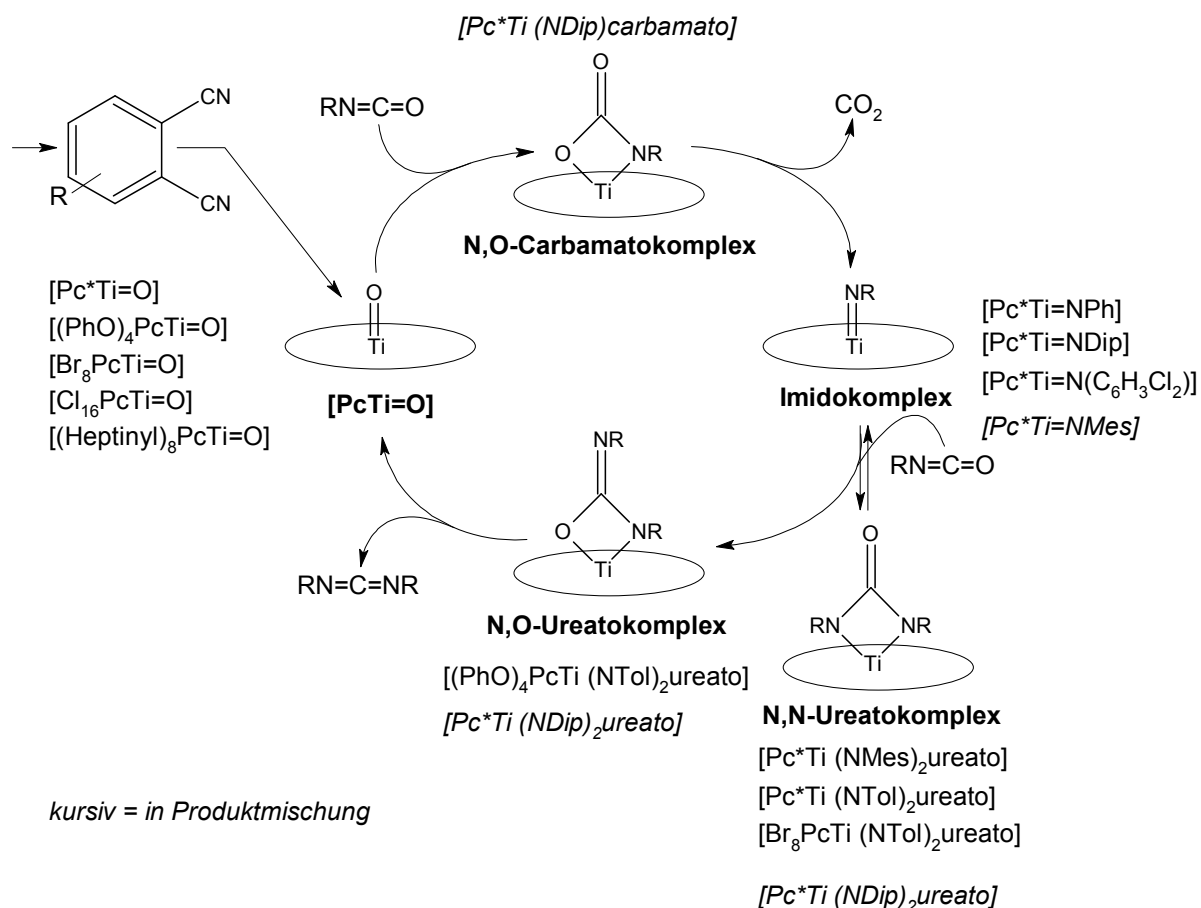
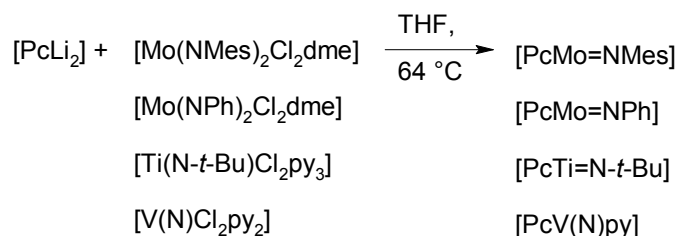


Abb. 53: Reaktionskreislauf bei der Umsetzung von Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexen mit aromatischen Isocyanaten inklusive der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Oxo-, Imido- und Ureatokomplexe.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Aufklärung des komplexen Reaktionskreislaufes bei der Umsetzung von Oxo-Titan-Phthalocyaninen mit Isocyanaten unter der Bildung von Imido-, N,N-Ureato-, N,O-Ureatokomplexen und von Carbodiimiden. Hierbei wurden auch die katalytischen Eigenschaften von $[PcTi=O]$ bei der Carbodiimidsynthese aus Isocyanaten untersucht. Es zeigte sich, dass Reaktionstemperaturen zwischen 170 und 190 °C bei aromatischen Isocyanaten zu sehr guten Erfolgen führen. So bilden Phenylisocyanat und Tolylisocyanat nahezu quantitativ die entsprechenden Carbodiimide und CO₂. 2,6-Diisopropylphenylisocyanat stellt hingegen eine interessante Ausnahme dar. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs durchläuft dieses Isocyanat den Katalysekreislauf nur über hohe Reaktionsbarrieren, hier wird nahezu kein Umsatz zum Carbodiimid beobachtet. Es trägt jedoch entscheidend zur Aufklärung der Reaktionssequenz bei, da es sich in allen Zwischenstufen nachweisen lässt.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Darstellung von Molybdän- und Wolfram-Imido-Phthalocyaninkomplexen. Als viel versprechende Synthesestrategie konnte hierbei die Transmetallierung ausgehend von $[\text{PcLi}_2]$ erarbeitet werden.



Hierbei konnten erste Ergebnisse bei der Synthese von $[\text{PcMoNMes}]$ und $[\text{PcMoNPh}]$ erbracht werden. Dieser Syntheseweg eröffnet auch die Möglichkeit, Imido-Titan-Phthalocyaninkomplexe darzustellen, die sich nicht auf die bereits vorgestellte Methode über Isocyanate erschließen lassen. Einen ersten Ausblick gibt hier die Reaktion von $[\text{PcLi}_2]$ mit $[\text{Ti}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{Cl}_2\text{py}_3]$. Die Umsetzung des Nitridokomplexes $[\text{V}(\text{N})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ mit $[\text{PcLi}_2]$ zeigt eine Übertragbarkeit der Synthesestrategie auf Vanadiumkomplexe.

Als weiterer Erfolg in dieser Arbeit gelang erstmals die Darstellung von $[\text{PcTiF}_2]$. Die Synthese erfolgte aus $[\text{PcTi}=\text{O}]$ und SF_4 . Die literaturbekannte Verbindung $[\text{PcTiCl}_2]$ wurde erstmals aus $[\text{PcTi}=\text{O}]$ durch die Umsetzung mit SOCl_2 synthetisiert.

Diese neue Synthesemethode bietet sich bei einer guten Verfügbarkeit von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ als effektive und wenig aufwändige Methode an.

Die Umsetzung von $[\text{PcTi}=\text{O}]$ mit $[\text{AlMe}_3]$ bildet $[\text{PcTiMe}_2]$ und den Alumoxankomplex $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$ (Abb. 54). $[\text{PcTiMe}_2]$ konnte im EI-MS nachgewiesen werden, eine Isolierung gelang jedoch noch nicht. Der Alumoxankomplex, der sich aus der Reaktion des Nebenproduktes $[\text{Me}_2\text{Al-O-AlMe}_2]$ mit dem Edukt $[\text{PcTi}=\text{O}]$ bildet, konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden.

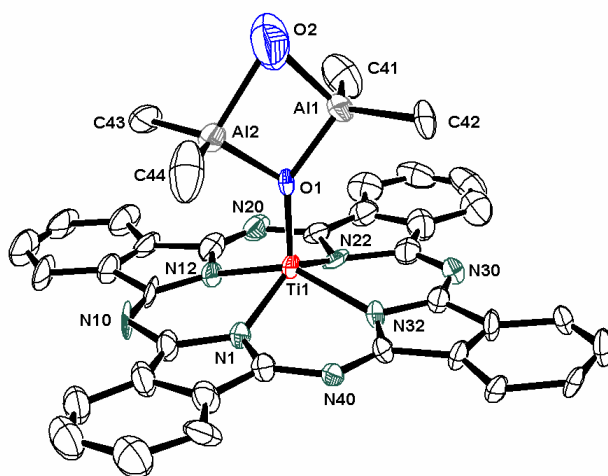
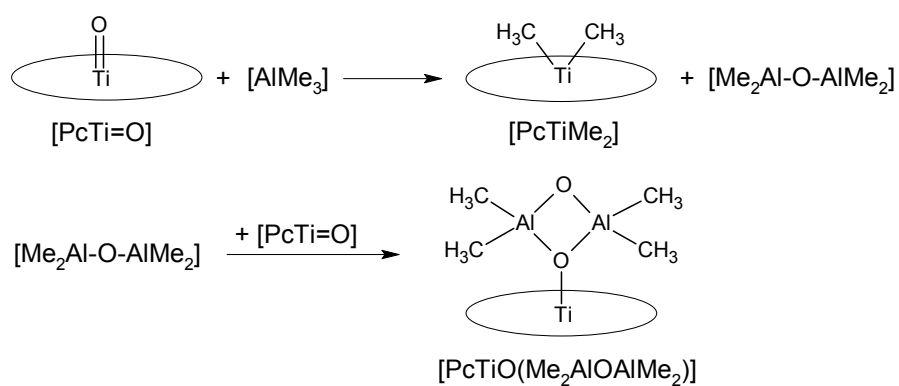


Abb. 54: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$.

5. Experimentalteil

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Für die Darstellung von Substanzen, die gegenüber einem Bestandteil der Luft reaktiv sind, wurden Glasapparaturen verwendet, die im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftfön dreimal ausgeheizt wurden und anschließend mit Argon (99.998%) als Schutzgas befüllt wurden. Luftempfindliche Edukte wurden in einer Glove-Box (Braun, Typ MB 150 BG-I) unter Stickstoffatmosphäre eingewogen.

Alle Reaktionen unter 5.5 und 5.6 wurden unter Inertgasbedingungen durchgeführt und die Produkte zur weiteren Verwendung unter Schutzgas gelagert.

Extraktionsverfahren

Die meisten hier dargestellten Phthalocyaninkomplexe wurden durch ein spezielles Extraktionsverfahren gereinigt. In den meisten Fällen bleibt hierbei das Produkt als unlöslicher Feststoff zurück und die Verunreinigungen werden durch verschiedene Lösungsmittel herausgelöst.

Die Apparatur setzt sich aus einem Dreihalskolben mit Stickstoffansatz, Stopfen (zum Wechseln des Lösungsmittels) und einer Umkehrfritte, die einen Kühler mit Rückschlagventil nach Stutz trägt, zusammen. Die zu reinigende Substanz wird auf die Fritte aufgebracht und das Lösungsmittel im Kolben darunter zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel kondensiert oberhalb der Fritte und sammelt sich dort, wobei es jedoch durch den aufsteigenden Lösungsmitteldampf heiß gehalten wird, sodass eine möglichst heiße Extraktion ermöglicht wird. Lässt man das Lösungsmitteldepot abkühlen, fließt das Lösungsmittel in der Fritte durch den entstehenden Unterdruck zurück in den Kolben. Über das Rückschlagventil nach Stutz wird Schutzgas zugeführt. Das Lösungsmittel im Kolben wird erneut zum Sieden gebracht und die Heißextraktion wiederholt. Bei Bedarf kann das Lösungsmittel im Kolben durch den dritten Hals gewechselt werden.

Dieses Extraktionsverfahren ist der Soxhlet-Apparatur vorzuziehen, da es eine höhere Lösungsmitteltemperatur beim Extraktionsprozess bietet und auf das Einbringen von Feuchtigkeit durch die Soxhlethülse verzichtet. Bei sehr feinen Feststoffen ist jedoch ein geringer Ausbeuteverlust zu verzeichnen.

5.2. Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer ARX-300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl_3 (Restprotonensignal im ^1H -NMR: 7.25 ppm; Lösungsmittelsignal im ^{13}C -NMR: 77.0 ppm) und $\text{DMSO}-d_6$ (Restprotonensignal im ^1H -NMR: 2.49 ppm; Lösungsmittelsignal im ^{13}C -NMR: 39.7 ppm).

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, b = (broad) verbreitertes Signal.

IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät „Nicolet 510 FT-IR-Spectrometer“ aufgenommen. Folgende Abkürzungen werden bei der Auswertung der Absorptionsbanden verwendet: s = stark, m = mittel und w = schwach.

Massenspektrometrie

EI-MS Messungen wurden mit dem Spektrometer „Finnigan CH7“ (70 eV) durchgeführt. MALDI-TOF Messungen wurden mit dem „Bruker Biflex III MALDI-TOF“ durchgeführt. Die Probenzubereitung erfolgte ohne Zugabe von Matrix.

Elementaranalyse (CHN)

Die CHN-Analysen wurden mit dem „CHN-Rapid“ der Firma Heraeus durchgeführt. Die Analyse erfolgte durch Verbrennung bei der höchsten Verbrennungsstufe. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem „UV-1601 PC-Spektrometer“ der Firma Shimadzu durchgeführt. Folgende Abkürzungen werden bei der Auswertung der Absorptionsbanden verwendet: sh = Schulter und max = Maximum.

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturaufklärung erfolgte an einem „IPDS1-Diffraktometer“ der Firma *Stoe* mit Standardgraphitmonochromator (Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Folgende Programme wurden verwendet: SHELXD (Sheldrick), SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), WinGX, STOE IPDS1 software, Ortep 3 und Diamond 3.1.

Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mit dem Gerät „Büchi Melting Point B-540“ der Firma Büchi Switzerland.

5.3. Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, falls nicht anders angegeben, mit den üblichen Methoden¹⁴³ unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und über aktiviertem Molekularsieb aufbewahrt.

Käufliche Chemikalien wurden je nach Reinheit bei Acros, Sigma-Aldrich, Merck oder Fluka erworben.

Phthalodinitril (Merck) wurde durch Sublimation im Vakuum weiter gereinigt. Die verwendeten Isocyanate wurden nach Destillation unter Schutzgas in der Kälte aufbewahrt.

Folgende Verbindungen wurden käuflich (€) erworben oder nach der angegebenen Literaturstelle synthetisiert:

2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan	€	[Ta(NSiMe ₃)Cl ₃ py ₂]	164
[(CH ₃ CN) ₂ PdCl ₂]	144	[Ta(NSiMe ₃)Cl ₃ (H ₂ NSiMe ₃)] ₂	164
PtBu ₃	145	[Mo(NTos) ₂ Cl ₂] _n	146
1,10-Phenanthrolin-monohydrat	€	[W(NSO ₂ Ph) ₂ Cl ₂] _n	147
Diaminomaleonitril	€	3,4,5,6-Tetra-(2,2,2-trifluoroethyl)- phthalsäuredinitril	148
Phenanthrenchinon	€		
1,2-Dihydroxy-3,5-ditertbutylbenzen	€	Dioxo-bis(acetylacetonato)molybdän(VI)	149
[Ti(NMe ₂) ₄]	€	Oxo-bis(acetylacetonato)vanadium(IV)	€
[((Me ₃ Si) ₂ N) ₂ Zn]	150	VO(O- <i>t</i> -Bu) ₃	151
KO- <i>t</i> Bu	€	[Ti(N- <i>t</i> Bu)Cl ₂ py ₃]	152
Ph ₃ P=CH ₂	153	[Mo(NPh) ₂ Cl ₂ dme]	154
LiN(SiMe ₃) ₂	€	[Mo(NMes) ₂ Cl ₂ dme]	154
Ph ₃ P=NSiMe ₃	155	[W(N- <i>t</i> Bu) ₂ (NH- <i>t</i> Bu) ₂ dme]	156
TosNSO	157	[W(NPh)Cl ₄]	158

[V(N(C ₆ Cl ₃ H ₂))Cl ₃]	¹⁵⁷	[W(NMes) ₂ Cl ₂ dme]	
[Cr(N(C ₆ Cl ₃ H ₂) ₂)Cl ₂]	¹⁵⁷	WO ₃ x H ₂ O + SOCl ₂ → WOCl ₄	159
[Cr(N- <i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂]	¹⁶⁰	WOCl ₄ + (Me ₃ Si) ₂ O + Me ₃ SiCl +	154
[Cr(N(C ₆ F ₅))Cl ₃]	¹⁵⁷	NEt ₃ + MesNNH ₂ → W(NMes) ₂ Cl ₂ dme	
[Nb(NDip)Cl ₃ dme]	¹⁶¹	[VNCl ₂ py ₂]	
[Nb(NSiMe ₃)Cl ₃ (H ₂ NSiMe ₃)] ₂	¹⁶⁴	→ [V(NSiMe ₃)Cl ₃]	162
[Ta(N- <i>t</i> Bu)Cl ₃ py ₂]	¹⁶⁵	[V(NSiMe ₃)Cl ₃] → [VNCl ₂ py ₂]	163

LiNH-*t*Bu und LiNPh₂ wurden nach Standardbedingungen aus *t*BuNH₂ bzw. Ph₂NH und BuLi in Hexan dargestellt.

5.4. Organische Ligandensynthesen

5.4.1. Synthese des Liganden 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin

5.4.1.1. Darstellung von 2,5-Dichloro-2,5-dimethylhexan

(In Anlehnung an^[98])

2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan (30.26 g, 206.93 mmol) wurde mit 485 mL konz. HCl versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 h wurde die Suspension über eine Glasfritte filtriert und der weiße Feststoff mit Wasser neutral gewaschen. Der Feststoff wurde unter Erwärmen mit soviel Hexan versetzt, dass er sich gerade vollständig löste. Die wässrige Phase wurde abgetrennt. In der organischen Phase kristallisierte das Produkt in Form weißer Nadeln aus. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 36.11 g Produkt.

Ausbeute:	36.11 g (95 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	65 °C.
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 1.94 (s, 4H, CH ₂), 1.59 (s, 12H, CH ₃) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 70.3 (C-Cl), 41.2 (CH ₂), 32.5 (CH ₃) ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu}$ = 583 [ν(C-Cl)] cm ⁻¹ .
MS (EI, 70 eV):	m/z = 147 [M-Cl] ⁺ , 111 [M-2Cl] ⁺ .
Elementaranalyse: C ₈ H ₁₆ Cl ₂ (183.12):	ber. (gef.): C 52.47 (48.45), H 8.81 (8.68).

5.4.1.2. Darstellung von 1,1,4,4,6,7-Hexamethyltetralin

(In Anlehnung an^[99])

Eine Mischung aus 100 mL *o*-Xylol und AlCl₃ (4.00 g, 30.0 mmol) wurde mit einer Salz-Eis-Mischung auf etwa -10 °C gekühlt. Daraufhin tropfte man unter Rühren eine Lösung aus 2,5-Dichloro-2,5-dimethylhexan (40.00 g, 218.0 mmol) in 100 mL *o*-Xylol über einen Zeitraum von 1.5 h zu. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch für weitere 30 min bei -10 °C gerührt dann noch eine ½ h bei Raumtemperatur. Im Anschluss daran wurde die Lösung filtriert und mit Wasser versetzt, um die Reste an AlCl₃ zu entfernen. Die organische Phase wurde in einen Scheidetrichter überführt, dreimal mit je 150 mL 5%iger NaOH-Lösung und zweimal mit je 150 mL entionisiertem Wasser ausgeschüttelt.

Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das *o*-Xylol mit einem Rotationsverdampfer abgezogen. Durch Umkristallisieren in Ethanol wurden weiße, glänzende, plättchenförmige Kristalle erhalten.

Ausbeute:	42.87 g (91 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	84.5 – 85.3 °C.
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3, 300 K):	δ = 1.26 (s, 12H, CH_3), 1.66 (s, 4H, CH_2), 2.22 (s, 6H, $\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_3$), 7.06 (s, 2H, CH) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3, 300 K):	δ = 19.5, 31.9, 33.8, 35.3, 127.6, 133.7, 142.3, ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu}$ = 880 [$\nu(\text{C-H})$] cm^{-1} .
MS (EI):	m/z = 216 [M] $^+$.
Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (216.37):	ber. (gef.): C 88.82 (88.89), H 11.17 (11.12).

5.4.1.3. Darstellung von 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure

(In Anlehnung an^[100])

Zu einer Mischung aus 1,1,4,4,6,7-Hexamethyltetralin (15.06 g, 69.60 mmol) in 250 mL wässrigem 70%igen Pyridin wurde vorsichtig bei 90-95 °C langsam portionsweise KMnO_4 (56.64 g, 358.39 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch etwa 2 h unter Rückfluss gerührt. Der während der Reaktion entstandene Braunstein wurde abfiltriert und mit 70%iger wässriger Pyridinlösung gewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden vereinigt und so lange stehen gelassen (1 d) bis die violette Farbe komplett verschwand und somit überschüssiges KMnO_4 abreagiert war. Nach erneutem Filtrieren wurde das Pyridin-Wasser Gemisch im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende eierschalenfarbige Feststoff wurde mit 400 mL 20%iger HCl versetzt und 1 h bei 60 °C gerührt. Die Suspension wurde daraufhin erneut filtriert und der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Zurück blieb ein feiner weißer Feststoff.

Ausbeute:	17.85 g (93 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	210.3 – 211.1 °C.
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 300 K):	δ = 12.92 (vs, 2H, OH), 7.57 (s, 2H, H_{arom}), 1.65 (s, 4H, CH_2), 1.24 (s, 12H, CH_3) ppm.

^{13}C-NMR (75.48 MHz, DMSO- d_6 , 300 K):	$\delta = 171.2, 168.9, 147.4, 130.4, 126.7, 34.2, 31.3$ ppm.
Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (276.34):	ber. (gef.): C 69.55 (68.26), H 7.30 (6.99)
MS (EI):	$m/z = 276 [M]^+$.

5.4.1.4. Darstellung des Anhydrids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure

(In Anlehnung an^[100])

1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure (12.11 g, 43.82 mmol) wurde mit etwa 50 mL Acetylchlorid versetzt und 3 h bei 50 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Acetylchlorid im Vakuum entfernt.

Ausbeute:	9.77 g (86 % d. Th.).
Schmelzpunkt:	176.4 °C.
^1H-NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 7.95$ (s, 2H, H_{arom}), 1.74 (s, 4H, CH_2), 1.35 (s, 12H, CH_3) ppm.
^{13}C-NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K)	$\delta = 163.3, 155.0, 128.4, 124.4, 35.7, 34.2, 31.7$ ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu} = 1844, 1831, 1780 [\nu(\text{C}=\text{O})], 1259 [\nu(\text{C}-\text{O})], 881 [\nu(\text{C}-\text{H})] \text{ cm}^{-1}$.
MS (EI):	$m/z = 258 [M]^+$.
Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.32):	ber. (gef.): C 74.40 (74.05), H 7.02 (7.05).

5.4.1.5. Darstellung des Imids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure

(In Anlehnung an^[100])

Eine Mischung aus 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure-anhydrid (9.00 g, 34.84 mmol), Ammoniumacetat (9.06 g, 117.54 mmol) und 36 mL Eisessig wurden auf 120 °C erhitzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss daran wurde der Überschuss an Eisessig im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dann mit einer 10%igen wässrigen Na_2CO_3 -Lösung versetzt, wobei es zu einer heftigen CO_2 -Entwicklung kam. Die Suspension wurde filtriert und der Niederschlag mit viel Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man einen feinen weißen Feststoff.

Ausbeute:	7.10 g (79 % d. Th.).
------------------	-----------------------

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 7.81$ (s, 2H, H_{arom}), 7.44 (vs, 1H, NH), 1.72 (s, 4H, CH_2), 1.33 (s, 12H, CH_3) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 162.7$, 141.0, 139.4, 122.3, 35.5, 34.5, 31.7 ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu} = 3436$ [$\nu(\text{N-H})$], 1779, 1720, 1622 [$\nu(\text{C=O})$] cm^{-1} .
MS (EI):	$m/z = 257$ [M] $^+$.
Elementaranalyse:	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (257.34) ber. (gef.): C 74.68 (74.22), H 7.44 (7.48), N 5.44 (5.10).

5.4.1.6. Darstellung des Diamids der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure

(In Anlehnung an^[100])

Eine Mischung aus dem Imid der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure (3.51 g, 13.64 mmol) und 50 mL 25%igem Ammoniak wurden für etwa 27 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Niederschlag mit verdünnter Ammoniaklösung gewaschen. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Man erhielt ein feines weißes Pulver.

Ausbeute:	3.45 g (92 % d. Th.).
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 7.62$ (s, 2H, H_{arom}), 6.66 (vs, 2H, NH_2), 5.80 (vs, 2H, NH_2), 1.69 (s, 4H, CH_2), 1.29 (s, 12H, CH_3) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 179.6$, 139.8, 135.6, 128.5, 35.9, 31.6, 30.7 ppm.
MS (EI):	$m/z = 274$ [M] $^+$.
Elementaranalyse:	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (274.37): ber. (gef.): C 70.04 (69.69), H 8.08 (8.06), N 10.21 (9.59).

5.4.1.7. Darstellung von 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin(In Anlehnung an^[100])

Zu einer Suspension aus dem Diamid der 1,1,4,4-Tetramethyltetralin-6,7-dicarbonsäure (1.80 g, 6.56 mmol) und 19 mL wasserfreiem Dimethylformamid wurden bei etwa 0 °C tropfenweise über einen Zeitraum von einer halben Stunde Phosphorylchlorid (2.24 g, 14.61 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 2.5 h bei 5 bis 10 °C gerührt. Anschließend wurde sie auf etwa 30 g zerstoßenes Eis gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum blieb ein feines weißes Pulver zurück.

Ausbeute:	1.27 g (81 % d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 7.81 (s, 2H, H _{arom}), 1.72 (s, 4H, CH ₂), 1.23 (s, 12H, CH ₃) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 149.3, 133.3, 120.7, 118.2, 38.7, 34.5, 31.7 ppm.
MS (EI):	m/z = 238 [M] ⁺ , 186 [M-2CN] ⁺ , 141 [M-2CN-4CH ₃] ⁺ .
Elementaranalyse: C ₁₆ H ₁₈ N ₂ (238.34):	ber. (gef.): C 80.63 (79.98), H 7.61 (7.84), N 11.75 (11.39).

5.4.2. Synthese des Liganden 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril**5.4.2.1. Darstellung von 4,5-Dibromophthalimid**(In Anlehnung an^[101])

Phthalimid (14.74 g, 100.18 mmol) und Iod (112 mg, 0.88 mmol) als Katalysator wurden vorgelegt. Dazu wurde dann 60 mL rauchende Schwefelsäure (Oleum, 30% SO₃) und Brom (32.74 g, 204.87 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin auf 75 °C erhitzt und für 25 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde Argon durch die Lösung geblasen, um überschüssiges unreaktiertes Brom zu entfernen. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 400 g Eis gegossen. Die entstandene Suspension wurde sodann fünfmal mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organischen „weinroten“ Phasen wurden vereinigt und zur Aufreinigung zweimal mit Wasser, einmal mit einer 2%igen K₂CO₃-Lösung und einmal mit einer gesättigten Lösung aus Na₂S₂O₃ ausgeschüttelt. Dabei wechselte die Lösung ihre Farbe von weinrot nach hellgelb.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhielt eine ölartige, gelbe Masse, die mit Aceton versetzt und erhitzt wurde. Dabei fiel elementarer Schwefel aus. Die Suspension wurde filtriert und zurück blieb eine klare, gelbliche Lösung. Diese wurde eingeeengt und in der Kälte fiel das Produkt in Form eines weißen bis schwach gelben Feststoffes aus.

Ausbeute: 18.84 g (62 % d. Th.).
 ^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.10 (s, 2H, H_{arom}), 2.82 (vs, 1H, NH) ppm.
 ^{13}C -NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 137.4, 128.8, 127.0, 125.0 ppm.
MS (EI): m/z = 305 $[\text{M}]^+$, 304 $[\text{M}-\text{H}]^+$, 226 $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}]^+$, 225 $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 224 $[\text{M}-\text{Br}-\text{H}]^+$.
Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$ (304.93): ber. (gef.): C 31.51 (31.41), H 0.99 (1.98), N 4.59 (4.13).

5.4.3. Darstellung von 4,5-Dibromophthalamid

(In Anlehnung an^[101])

Zu 4,5-Dibromophthalimid (16.56 g, 54.31 mmol) wurde 150 mL konz. Ammoniak gegeben und bei 60 °C für 1 h gerührt. Die Suspension wurde dann filtriert und im Vakuum getrocknet. Zurück blieb das Produkt in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 13.34 g (76 % d. Th.).
 ^1H -NMR (300.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 300 K): δ = 7.89 (s, 2H, H_{arom}), 7.79 (s, 2H, NH_2), 7.49 (s, 2H, NH_2) ppm.
 ^{13}C -NMR (75.48 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 300 K): δ = 167.8, 137.2, 134.8, 132.7 ppm.
MS (EI): m/z = 306 $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$, 304 $[\text{M}-\text{NH}_2-2\text{H}]^+$.
Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (321.96): ber. (gef.): C 29.85 (29.70), H 1.88 (1.80), N 8.70 (7.14).

5.4.3.1. Darstellung von 4,5-Dibromophthalonitril

(In Anlehnung an^[101])

Eine Lösung aus 4,5-Dibromophthalamid (12.51 g, 38.86 mmol), 150 mL wasserfreiem Dioxan und 11.5 mL wasserfreiem Pyridin wurde auf etwa 0 °C gekühlt und dann tropfenweise 10.2 mL Trifluoressigsäureanhydrid zugegeben.

Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Danach wurde sie auf Eis gegossen. Das Produkt wurde dann dreimal mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und erst mit Wasser, dann mit 1 M HCl, dann mit verdünnter Na₂CO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt ein dunkelweißes Pulver.

Ausbeute: 9.39 g (85 % d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.04 (s, 2H, H_{arom}) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 137.7, 131.5, 115.4, 113.6 ppm.
MS (EI): m/z = 286 [*M*]⁺.
Elementaranalyse: C₈H₂Br₂N₂ (285.93): ber. (gef.): C 33.61 (35.03), H 0.71 (1.63), N 9.80 (8.65).

5.4.3.2. Darstellung von 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril

(In Anlehnung an^[101, 102])

[(CH₃CN)₂PdCl₂] (582 mg, 2.24 mmol) und Kupfer(I)iodid (307 mg, 1.61 mmol) wurden mit 30.1 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan versetzt. Dazu wurde eine Mischung aus Pt-Bu₃ (1.1 mL, 4.55 mol) und wasserfreiem HNi-Pr₂ (11.0 mL, 78.27 mmol) in 17.2 mL abs. 1,4-Dioxan gegeben. Zu dieser Mischung wurde 4,5-Dibromophthalonitril (8.60 g, 30.08 mmol) gelöst in 30.1 mL abs. 1,4-Dioxan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde gerührt und mit 1-Heptin (9.5 mL, 72.41 mmol) versetzt. Dann wurde noch 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt, wobei sich die Lösung dunkelbraun bis schwarz färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein fester, brauner Rückstand zurück. Der Reaktionsrückstand wurde säulenchromatographisch (Silicagel Hexan/Essigsäureethylester 6:1) aufgereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 6.75 g (71 % d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.69 (s, 2H, H_{arom}), 2.47 (t, 4H, 2C≡CCH₂), 1.62 (quint, 4H, 2C≡CCH₂CH₂), 1.48-1.30 (m, 8H, 2CH₂CH₂CH₃), 0.90 (s, 6H, 2CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 136.3, 131.7, 114.8, 113.3, 102.3, 60.3, 31.0, 27.9, 22.1, 19.7, 13.9 ppm.

5.4.4. Synthese des Liganden 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin

5.4.4.1. Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

(In Anlehnung an^[103, 104])

Zu einer Mischung aus 1,10-Phenanthrolin-monohydrat (4.00 g, 20.20 mmol) und Kaliumbromid (24.2 g, 206.84 mmol) wurden langsam unter Rühren bei – 20 °C 80 mL auf – 20 °C vorgekühlte konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Die Säure wurde so zugetropft, dass sie langsam an der gekühlten Kolbenwand in das Reaktionsgemisch floss. Anschließend wurden 40 mL frisch hergestellte und verdünnte 80 %ige Salpetersäure (*siehe unten*) langsam bei – 20 °C zugetropft. Nach der Zugabe ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzte das Reaktionsgemisch für 2 h auf 90 °C unter Rückfluss. Die abgekühlte, braune Reaktionslösung wurde dann auf 600 mL Eiswasser gegossen und vorsichtig mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, wobei nahe dem Äquivalenzpunkt ein Feststoff ausfiel. Die gelbe, wässrige Phase wurde viermal mit jeweils 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Methanol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als gelben Feststoff.

(Schon eine kleine Änderung der Reaktionsdurchführung führte bei vorherigen Ansätzen zu keinem oder nur sehr wenig Produkt.)

Darstellung von rauchender Salpetersäure:

Zu 20 mL konzentrierter Schwefelsäure wurden 30 g Kaliumnitrat unter Kühlung in Eis-Kochsalz-Mischung portionsweise zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur eine Stunde lang im geschlossenen Kolben gerührt. Das entstandene Gemisch wurde fraktioniert destilliert (Ölbad 140°C), wobei ca. 7 mL rauchende Salpetersäure (ca. 100 %ig, Sdp.: 83°C - 85°C) isoliert wurden.

Die frisch hergestellte rauchende Säure wurde mit konz. Säure (65 %ig) auf 80 %ige Säure verdünnt.

Ausbeute: 1.83 g (43 % d. Th.).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.58 (dd, 2H, J_1 = 4.62 Hz, J_2 = 7.83 Hz), 8.49 (dd, 2H, J_1 = 1.89 Hz, J_2 = 7.95 Hz), 9.10 (dd, 2H, J_1 = 1.70 Hz, J_2 = 4.73 Hz) ppm.

¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 125.6, 128.1, 137.3, 152.9, 156.4, 178.7 ppm.

MS (EI): m/z = 210 [M]⁺.

5.4.4.2. Darstellung von 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin

(In Anlehnung an^[103, 101])

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0.53 g, 2.52 mmol) wurden mit Diaminomaleonitril (0.56 g 5.19 mmol) in 60mL wasserfreiem Ethanol zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 30 mL Chloroform aufgenommen. Die Suspension wurde durch einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 460 mg (65 % d. Th.).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.92 (dd, 2H, J_1 = 4.53 Hz, J_2 = 8.13 Hz), 9.42 (dd, 2H, J_1 = 1.71 Hz, J_2 = 4.53 Hz), 9.47 (dd, 2H, J_1 = 1.80 Hz, J_2 = 8.22 Hz) ppm.

MS (EI): m/z = 282 [M]⁺.

5.4.5. Synthese des Liganden 2,3-(1,10-Phenanthreno)-5,6-dicyano-pyrazin

(In Anlehnung an^[103])

Phenanthrenchinon (1.02 g, 4.90 mmol) und Diaminomaleonitril (0.99 g, 9.17 mmol) wurden in 70 mL wasserfreiem Ethanol unter Schutzgasatmosphäre eine Stunde lang am Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 50 mL Chloroform aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde durch einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Der ausgefallene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 810 mg (59 % d. Th.).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 7.46 (dt, 2H, J_1 = 0.94 Hz, J_2 = 7.55 Hz), 7.71 (dt, 2H, J_1 = 1.44 Hz, J_2 = 4.72 Hz), 8.00 (d, 2H, J = 7.95 Hz), 8.17 (dd, 2H, J_1 = 1.50 Hz, J_2 = 7.74 Hz) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 123.2, 123.9, 127.0, 129.5, 130.5, 131.0, 135.8, 136.0, 180.3 ppm.
MS (EI):	m/z = 280 [M] ⁺ .

5.4.6. Versuch zur Synthese des Liganden 5,7-Di-tert-butylchinooxalin-2,3-dicarbonitril

5.4.6.1. Darstellung von 1,3-Di-tert-butylcyclohexa-1,3-dien-5,6-dion

1,2-Dihydroxy-3,5-ditertbutylbenzen (10.19 g, 45.90 mmol) wurden in 100 mL Eisessig suspendiert, im Eisbad gekühlt und mit einem Tropftrichter eine Lösung von Natriumnitrit (5.6 g, 81 mmol) langsam unter Rühren zugetropft. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Mischung tiefbraun und nitrose Gase entwichen. Nach Beendigung der Zugabe wurde bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf 300 mL Wasser gegossen und filtriert. Der erhaltene braune Feststoff wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute:	9.59 g (95% d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 1.21 (s, 9H), 1.25 (s, 9H), 6.20 (d, 1H, J = 2.25Hz) 6.92 (d, 1H, J = 2.25Hz) ppm.
MS (EI):	m/z = 221 [M] ⁺ .

5.4.6.2. Versuche zur Darstellung von 5,7-Di-tert-butylchinooxalin-2,3-dicarbonitril

(In Anlehnung an^[105, 106])

I) Erster Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (1.02 g, 4.64 mmol, 1 Äq.) und 0.60 Diaminomaleonitril (0.60 g, 5.56 mmol) wurden in 50 mL ungetrocknetem Ethanol gelöst und mit einer katalytischen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde 2 h lang bei 100°C unter Rückfluss erhitzt und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste, rotbraune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Dublettpaare, die im aromatischen Bereich liegen und wegen der Integralverhältnisse und Kopplungskonstanten drei verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden können. Eines dieser Produkte ließ sich nach weiteren Ansätzen und Untersuchungen als 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen identifizieren. Es liegt bei diesem Ansatz nur als Nebenprodukt vor.

Die Isolierung eines Produktes gelang bei diesem Ansatz nicht.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.26$ (s, 9H), 1.4 (s, 9H), 6.74 (d, 1H, $J = 2.25\text{Hz}$), 6.87 (d, 1H, $J = 2.28\text{Hz}$) ppm.

(Die Auflistung beinhaltet nur die identifizierten Protonen des 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzens. MS (EI): siehe Ansatz IV)

II) Zweiter Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (1.02 g, 4.64 mmol) und Diaminomaleonitril (1.21 g, 11.20 mmol) wurden in 160 mL Eisessig gelöst und 2 h lang bei 140°C am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkelbraune Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wieder im aromatischen Bereich verschiedene Dublettpaare, die neben weiteren Signalen im aliphatischen Bereich nicht weiter zugeordnete werden konnten. Das 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen liegt jedoch bei diesem Ansatz als Hauptprodukt vor.

III) Dritter Ansatz:

Es wurde wie unter (I) verfahren, jedoch wurde statt wasserhaltigem Ethanol getrocknetes Ethanol und statt Salzsäure als Katalysator konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Produktgemisch, wobei nicht alle Signale zugeordnet werden konnten. Das 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen liegt wieder vor, jedoch in etwa gleichen Verhältnissen wie die anderen Hauptprodukte.

IV) Vierter Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (0.51 g, 2.32 mmol) und Diaminomaleonitril (0.51 g, 4.72 mmol) wurden in 50 mL wasserfreiem Ethanol gelöst und 4.5 h lang bei 100°C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde daraufhin am Rotationsverdampfer entfernt und der braune Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wenige Signale, die eindeutig dem ungewollten Produkt 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen zugeordnet werden können. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak der Zielverbindung.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.26$ (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 6.75 (d, 1H, $J = 2.10\text{Hz}$) 6.87 (d, 1H, $J = 2.28\text{Hz}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 29.6, 31.6, 34.3, 34.8, 110.4, 115.9, 135.7, 140.8, 142.1, 142.4$ ppm.

MS (EI): $m/z = 222$ $[\text{M}]^+$, 207 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

V) Fünfter Ansatz:

(0.26 g, 1.18 mmol) und Diaminomaleonitril (0.19 g, 1.76 mmol) wurden in 30 mL Toluol suspendiert, mit 20 mg p-Toluonsulfonsäure versetzt und 2 h lang bei 130°C zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkelbraune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Dem ^1H -NMR-Spektrum des Filtrats und des abfiltrierten Feststoffes ließen sich keine Verbindungen zuordnen.

VI) Sechster Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (0.25 g, 1.14 mmol) und Diaminomaleonitril (0.19 g, 1.76 mmol) wurden in 40 mL Methanol gelöst, mit einer katalytischen Menge Ameisensäure versetzt und 2 h lang bei 90°C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wiederum ein Produktgemisch. Das 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen liegt bei diesem Ansatz als Nebenprodukt vor.

VII) Siebter Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (0.30 g, 1.36 mmol) und Diaminomaleonitril (0.17 g, 1.57 mmol) wurden in 30 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) suspendiert, mit einer katalytischen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 h lang bei 100°C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wiederum ein Produktgemisch. Das 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen liegt mit einem zweiten Produkt als Hauptprodukt vor.

VIII) Achter Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (0.26 g, 1.18 mmol) und Diaminomaleonitril (0.16 g, 1.48 mmol) wurden in 20 mL Wasser suspendiert, mit 10 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 h lang bei 120°C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wiederum ein Produktgemisch. Das 1,2-Dihydroxy-3,5-di-tert-butylbenzen liegt als Nebenprodukt vor.

IX) Neunter Ansatz:

1,3-Ditertbutyl-cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion (0.60 g, 2.73 mmol) und Diaminomaleonitril (0.34 g, 3.15 mmol) wurden wie unter (VII) umgesetzt. Der Rückstand wurde in 50 mL Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung dreimal mit jeweils 30 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Reaktionsrückstand wurde säulenchromatographisch (Silicagel Dichlormethan-Pentan-Gemisch 1:1) aufgereinigt. Die Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuum getrocknet.

Die zweite Fraktion zeigte ein sauberes ^1H -NMR-Spektrum, welches einem der drei häufigsten Nebenprodukte zugeordnet werden konnte. Das Massenspektrum zeigte einen Molekülionenpeak bei $m/z = 231$.

^1H-NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 1.37$ (s, 9H), 1.47 (s, 9H), 7.32 (d, 1H, $J = 1.89\text{Hz}$) 7.63 (d, 1H, $J = 1.89\text{Hz}$), 8.06 (s, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K):	$\delta = 29.6, 31.6, 34.3, 34.8, 110.4, 115.9, 135.7, 140.8, 142.1, 142.4$ ppm.
MS (EI):	$m/z = 231$ $[\text{M}]^+$, 207 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

5.5. Phthalocyanin-Metallkomplexe

5.5.1. Erste Reaktivitätsstudien

5.5.1.1. Umsetzung von PcH_2 mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$

PcH_2 (515 mg, 1 mmol, 1 Äq.) wurde mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ (448 mg, 2 mmol, 2 Äq.) in 4 mL 1-Chlornaphthalin suspendiert und bei 220 °C 2.5 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Hexan versetzt. Der ausgefallene Rückstand wurde mit einer Umkehrfritte abfiltriert und mehrmals mit Hexan gewaschen.

Ein identifizierbares Produkt (MS-EI) konnte nicht erhalten werden.

5.5.1.2. Umsetzung $[\text{PcTi=O}]$ mit MeMgCl

Zu einer Suspension von $[\text{PcTi=O}]$ (400 mg, 0.7 mmol, 1 Äq.) in 50 mL absolutem THF wurde bei 0 °C eine Lösung von MeMgCl (103.96 mg, 1.39 mmol, 2.0 Äq.) in THF zugegeben. Man ließ 30 min bei 0 °C rühren, dann weitere 24 h bei Raumtemperatur.

Der entstandene schwarzblaue Feststoff wurde abzentrifugiert und durch wiederholtes Digerieren mit THF im Ultraschallbad und Abzentrifugieren gereinigt. Der Feststoff wurde abschließend im Vakuum getrocknet.

Die violette Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt, mit Ether gewaschen und anschließend bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Beide Phasen konnten jedoch nur als Edukt $[\text{PcTi=O}]$ identifiziert werden (MS-EI).

5.5.1.3. Umsetzung von $[\text{PcTiCl}_2]$ mit $[\text{((Me}_3\text{Si)}_2\text{N)}_2\text{Zn}]$

$[\text{PcTiCl}_2]$ (200 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) und $[\text{((Me}_3\text{Si)}_2\text{N)}_2\text{Zn}]$ (612 mg, 1.58 mmol, 5 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 10 h bei 100 °C gerührt. Der ausgefallene blauviolette Feststoff wurde je dreimal mit Toluol, Acetonitril und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Im Massenspektrum (EI) konnte nur $[\text{PcTiCl}_2]^+$ (629) ($[\text{PcTiCl}]^+$, 595) identifiziert werden.

5.5.1.4. Umsetzung von [PcTiCl₂] mit LiNH-*t*Bu

[PcTiCl₂] (950 mg, 1.5 mmol, 1 Äq.) und LiNH-*t*Bu (240 mg, 3 mmol, 2 Äq.) wurden in 10 mL THF suspendiert und 10 h bei 60 °C gerührt. Der ausgefallene blauviolette Feststoff wurde dreimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Im Massenspektrum (EI) konnte nur [PcTiCl₂] (629) nachgewiesen werden.

5.5.1.5. Umsetzung von [PcTiCl₂] mit KO-*t*Bu

[PcTiCl₂] (100 mg, 0.16 mmol, 1 Äq.) und KO-*t*Bu (71 mg, 0.63 mmol, 4 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 4 h bei 45 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde je dreimal mit Toluol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen dunkelblauen Feststoff.

Im Massenspektrum (EI) konnte nur [PcTi=O] (576) identifiziert werden.

5.5.1.6. Umsetzung von [PcTiCl₂] mit Ph₃P=CH₂

[PcTiCl₂] (200 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) und Ph₃P=CH₂ (263 mg, 0.95 mmol, 3 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 24 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

Ein identifizierbares Produkt (MS-EI) konnte nicht erhalten werden.

5.5.1.7. Umsetzung von [PcTiCl₂] mit LiNPh₂

[PcTiCl₂] (200 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) und LiNPh₂ (540 mg, 3.1 mmol, 9.7 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 3 h bei 40 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde dreimal mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der grüne Rückstand lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

Eine Zuordnung des Massenspektrums (EI) konnte nicht getroffen werden. Weder Edukt [PcTiCl₂] noch PcH₂, [PcTi=O] oder ein Produkt waren identifizierbar.

5.5.1.8. Umsetzung von [PcTiCl₂] mit LiN(SiMe₃)₂

[PcTiCl₂] (438 mg, 0.69 mmol, 1 Äq.) und LiN(SiMe₃)₂ (129 mg, 0.77 mmol, 1.1 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 3 h bei 45 °C gerührt.

Der ausgefallene Feststoff wurde je dreimal mit Toluol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen dunkelblauen Feststoff.

Im Massenspektrum (EI) konnten neben $[\text{PcTi=O}]$ (576) nur Spuren Edukt $[\text{PcTiCl}_2]$ (631), $[\text{PcTiCl}]$ (595) nachgewiesen werden.

5.5.1.9. Darstellung von Bisphenolato-titan(IV)-phthalocyanin

Zu einer Lösung aus Phenol (130 mg, 1.4 mmol, 2.22 Äq.) in 30 mL trockenem Toluol wurde Natrium (32 mg, 1.4 mmol, 2.22 Äq.) gegeben. Nach 24 h war das Natrium abreagiert.

Zu dieser Lösung wurde eine Suspension von $[\text{PcTiCl}_2]$ (0.4 g, 0.63 mmol, 1 Äq.) in 10 mL Toluol gegeben. Die entstandene dunkeltürkise Suspension wurde bei 45 °C für 4 h gerührt.

Anschließend wurde noch 72 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abzentrifugiert und durch wiederholtes Digerieren mit Toluol im Ultraschallbad und erneutes Abzentrifugieren gereinigt. Diese Prozedur wurde anschließend dreimal mit Hexan wiederholt und der Feststoff abschließend im Vakuum getrocknet.

Die grüne Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockene eingeeengt und bei 80 °C getrocknet.

Reaktionsrückstand:

MS (EI): $m/z = 576 [\text{PcTiO}]^+$.

Reaktionslösung:

MS (EI): $m/z = 744 [\text{PcTi(OPh)}_2]^+$.

5.5.1.10. Umsetzung von $[\text{PcTi=O}]$ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

$[\text{PcTi=O}]$ (400 mg, 0.69 mmol, 1 Äq.) und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (116 mg, 0.69 mmol, 1 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 3 h bei 80 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde je dreimal mit Toluol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen dunkelblauen Feststoff.

Im Massenspektrum (EI) konnte nur $[\text{PcTi=O}]$ (576) nachgewiesen werden.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 105 °C zeigte auch kein anderes Produkt.

5.5.1.11. Umsetzung von [PcTi=O] mit Ph₃P=NSiMe₃

Zu einer Suspension von [PcTi=O] (200 mg, 0.35 mmol, 1 Äq.) in 10 mL absolutem Chlornaphthalin wurde Ph₃P=NSiMe₃ (122 mg, 0.35 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Man ließ 2 h bei 220 °C rühren. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 mL Toluol versetzt und zentrifugiert.

Der entstandene dunkelblaue Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die dunkelgrüne Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt, mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Beide Phasen konnten jedoch nur als Edukt [PcTi=O] identifiziert werden.

Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 10 h zeigte nur [PcTi=O] als Produkt.

5.5.1.12. Umsetzung von [PcTi=O] mit F₅C₆NSO (Darstellung von [PcTiF₂])

[PcTi=O] (200 mg, 0.35 mmol, 1 Äq.) und N-sulfinyl-pentafluoroanilin (795 mg, 3.47 mmol, 10 Äq.) wurden in 10 mL Chlornaphthalin suspendiert und 9 h bei 210 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Hexan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde je dreimal mit Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen dunkelblau-violetten Feststoff.

Im Massenspektrum (EI) konnte nur PcTiF₂ (598) und [PcTiF] (579) identifiziert werden.

5.5.1.13. Umsetzung von [PcTi=O] mit TosNSO

[PcTi=O] (200 mg, 0.35 mmol, 1 Äq.) und TosNSO (0.76 mg, 3.47 mmol, 10 Äq.) wurden in 12 mL α-Chlornaphthalin suspendiert und 4 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt und je dreimal mit Chlornaphthalin und Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen dunkelblauen Feststoff, der massenspektrometrisch (EI) als [PcTi=O] identifiziert wurde.

5.5.1.14. Umsetzung von PN mit Diiminoisoindolin und [Ti(NMe₂)₄]

1,3-Diiminoisoindolin (581 mg, 4 mmol) wurde mit Phthalsäuredinitril (2.05 g, 16 mmol) und [Ti(NMe₂)₄] (448 mg, 2 mmol) in 5 mL 1-Chlornaphthalin suspendiert und bei 220 °C 25 min gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde mit THF versetzt, der ausgefallene Rückstand mit einer Umkehrfritte abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man einen dunkelgrünen Feststoff.

Massenspektrometrische (EI) Untersuchungen zeigten hauptsächlich PcH_2 und Spuren $[\text{PcTi=O}]$.

5.5.1.15. Versuche der Darstellung von $[\text{PcV}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ aus PN und $[\text{V}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3))\text{Cl}_3]$

Phthalodinitril (328 mg, 2.56 mmol, 1.1 Äq.) und $[\text{V}(\text{N}(\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2))\text{Cl}_3]$ (200 mg, 0.57 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde massenspektrometrisch (EI) untersucht. Das Produktgemisch enthält neben dem gewünschten Produkt $[\text{PcV}=\text{N}(\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2)]$ (757) die Chlorierungsprodukte $[\text{PcV} + \text{Cl}]^+$ (598), $[\text{PcV} + 3\text{Cl}]^+$ (668), $[\text{M} + \text{Cl}]^+$ (792), $[\text{M} + 2\text{Cl} - 1\text{H}]^+$ (825) und $[\text{M} + 3\text{Cl} - 2\text{H}]^+$ (861). Eine Trennung dieser Komplexe war nicht möglich.

Der Ansatz wurde unter Zugabe von PPh_3 (223 mg, 0.85 mmol, 1.5 Äq.) wiederholt.

Neben dem gewünschten Produkt $[\text{PcV}=\text{N}(\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2)]$ (757) zeigt das Massenspektrum $[\text{PcV} + \text{Cl}]^+$ (598) und $[\text{M} + 5\text{Cl} - 4\text{H}]^+$ (935) und weitere Peaks, die nicht zugeordnet werden konnten. Eine Trennung war nicht möglich.

Der erste Ansatz wurde mit 2 mL Chlornaphthalin wiederholt. Nach Abziehen des Lösungsmittels war das Produkt komplett in Acetonitril löslich. Die Bildung des gewünschten Produktes war hiermit ausgeschlossen.

5.5.1.16. Versuch der Darstellung von $[\text{PcCr}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ aus PN und $[\text{Cr}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3))_2\text{Cl}_2]$

Phthalodinitril (225 mg, 1.76 mmol, 1.1 Äq.) und $[\text{Cr}(\text{N}(\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2))_2\text{Cl}_2]$ (200 mg, 0.39 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Acetonitril im Ultraschallbad digeriert und anschließend zentrifugiert.

Massenspektrometrische (EI) Untersuchungen zeigten, dass das Produktgemisch neben $[\text{PcCr}]^+$ (564) die Chlorierungsprodukte $[\text{PcCr} + \text{Cl}]^+$ (600) und $[\text{PcCr} + 2\text{Cl} - 1\text{H}]^+$ (633) zeigte. Eine Trennung war nicht möglich.

5.5.1.17. Versuch der Darstellung von [PcCr=N-*t*Bu] aus PN und [Cr(N-*t*Bu)₂Cl₂]

Phthalodinitril (435 mg, 3.39 mmol, 1.1 Äq.) und [Cr(N-*t*Bu)₂Cl₂] (200 mg, 0.59 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Acetonitril im Ultraschallbad digeriert und anschließend zentrifugiert.

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) zeigten, dass das Produktgemisch neben [PcCr]⁺ (564) das Chlorierungsprodukt [PcCr + Cl]⁺ (599) enthält. Eine Trennung war nicht möglich.

5.5.1.18. Versuch der Darstellung von [PcCr=N(C₆F₅)] aus PN und [Cr(NC₆F₅)Cl₃]

Phthalodinitril (340 mg, 2.65 mmol, 0.9 Äq.) und [Cr(NC₆F₅)Cl₃] (200 mg, 0.59 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde massenspektrometrisch (EI) untersucht. Das Produktgemisch enthält Spuren von [PcCr]⁺ (564). Eine Trennung war nicht möglich.

5.5.1.19. Versuch der Darstellung von [PcNb=NDip] aus PN und [NbNDipCl₃(dme)]

Phthalodinitril (248 mg, 1.94 mmol, 1.1 Äq.) und [NbNDipCl₃(dme)] (200 mg, 0.43 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Acetonitril im Ultraschallbad digeriert und anschließend zentrifugiert. Es wurde ein dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) zeigten Spuren von [PcNb=O].

5.5.1.20. Umsetzung von PN mit [Nb(NSiMe₃)Cl₃(H₂NSiMe₃)]

Phthalodinitril (614 mg, 4.79 mmol, 1.1 Äq.) und [Nb(NSiMe₃)Cl₃(H₂NSiMe₃)] (400 mg, 1.06 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Die massenspektrometrische Untersuchung (EI) des Rohproduktes zeigt PcH₂ in Spuren.

5.5.1.21. Versuch der Darstellung von [PcTa=N-*t*Bu] aus PN und [Ta(N-*t*Bu)Cl₃(py)₂]

Phthalodinitril (223 mg, 1.74 mmol, 1.1 Äq.) und [Ta(N-*t*Bu)Cl₃(py)₂] (200 mg, 0.39 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Acetonitril im Ultraschallbad digeriert und anschließend zentrifugiert. Es wurde ein graugrüner Feststoff erhalten.

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) zeigten keinerlei Phthalocyanin.

5.5.1.22. Umsetzung von PN mit $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$

Phthalodinitril (432 mg, 3.38 mmol, 1.1 Äq.) und $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ (400 mg, 0.75 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen.

Die massenspektrometrische Untersuchung (EI) des Rohproduktes zeigt keinerlei Phthalocyanin.

5.5.1.23. Umsetzung von PN mit $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)_2]$

Phthalodinitril (124 mg, 0.97 mmol, 4.4 Äq.) und $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)_2]$ (200 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) wurden 20 min bei 220°C geschmolzen. Das Rohprodukt wurde mit Acetonitril gewaschen. Die massenspektrometrische Untersuchung (EI) des Rohproduktes zeigt keinerlei Phthalocyanin.

5.5.1.24. Darstellung von Nitrido-molybdän(V)-phthalocyanin

Phthalsäuredinitril (260 mg, 2.03 mmol, 1.1 Äq.) wurde innig mit $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ (216 mg, 0.45 mmol, 1 Äq.) vermischt und 20 min bei 220 °C geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff durch Heißextraktion mit Methanol, Aceton, Toluol, wieder Methanol und Ether gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

MS (EI): $m/z = (620(5\%), 621(10.5\%), 622(18.6\%))[M]^+, 623(52\%), 624(16\%), 626(8\%))$ (Isotopenmuster).

Die Elementaranalyse (CHN) zeigt jedoch ein stark verunreinigtes Produkt.

5.5.1.25. Darstellung von Nitrido-wolfram(V)-phthalocyanin

Phthalsäuredinitril (532 mg, 4.15 mmol, 1.1 Äq.) wurde innig mit $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2]_n$ (530 mg, 0.94 mmol, 1 Äq.) vermischt und 20 min bei 220 °C geschmolzen.

Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff durch Heißextraktion mit Methanol, Aceton, Toluol, wieder Methanol und Ether gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

MS (EI): $m/z = 710 [M]^+$.

5.5.2. Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe

5.5.2.1. Oxo-titan(IV)-phthalocyanin [PcTi=O]

(in Anlehnung an ^[21])

Eine Mischung aus Phthalsäuredinitril (5.00 g, 39.26 mmol), Harnstoff (1.17 g, 19.48 mmol), Titan(IV)butoxid (4.02 g, 11.81 mmol) und abs. 1-Octanol (7.23 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 150 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 6 h gerührt. Nach etwa 30 min wechselte die Suspension ihre Farbe von weiß nach dunkelgrün, und nach etwa 1.5 h fiel ein violetter Feststoff aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit 30 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Dabei bildeten sich feine blaue Mikrokristalle, die anschließend durch Filtration von der Lösung abgetrennt wurden. Der Feststoff wurde durch Heißextraktion auf einer Glasfritte zuerst mit Toluol, dann mit Methanol und anschließend mit Hexan gereinigt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet. Das Produkt (**1**) fiel in Form eines feinen dunkelblauen Pulvers an.

Ausbeute: 4.73 g (84 % d. Th.).

MS (EI) $m/z = 576 [M]^+$.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 576 [M]^+$.

Elementaranalyse: C₃₂H₁₆N₈OTi (576.44): ber. (gef.): C 66.68 (66.40), H 2.80 (3.08), N 19.44 (18.76).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 1609\text{m}, 1489\text{m}, 1414\text{w}, 1332\text{s}, 1286\text{w}, 1119\text{s}, 1071\text{s}, 964\text{m} (\text{Ti=O}), 893\text{m}, 782\text{w}, 752\text{m}, 732\text{s cm}^{-1}$.

5.5.2.2. Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin [Pc*Ti=O]

Eine Mischung aus 6,7-Dicyano-1,1,4,4-tetramethyltetralin (5.23 g, 21.95 mmol, 4.15 Äq.), Harnstoff (0.7 g, 11.66 mmol, 2.2 Äq.), [Ti(OBu)₄] (1.8 g, 5.29 mmol, 1 Äq.) und Octanol (4.33 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 150 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 6 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde intensiv dunkelgrün. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit 60 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich ein feiner grüner Feststoff, der anschließend durch Filtration von der Lösung abgetrennt wurde. Die Kristalle wurden mittels einer Fest-Flüssig-Extraktion zuerst mit Methanol und anschließend mit Hexan gereinigt, wobei das Produkt als Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet. Das Produkt [Pc*Ti=O] fiel in Form eines feinen grünen Pulvers an.

Ausbeute: 1.7 g (32 % d. Th.).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.62 (s, 8H, H_{arom}), 2.07 (bs, 16H, CH₂), 1.88 (s, 24H, CH₃), 1.80 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.2, 149.4, 135.0, 121.9, 36.1, 35.4, 33.0, 32.8 ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 1017 [M]⁺.

Elementaranalyse: C₆₄H₇₂N₈OTi (1017.18): ber. (gef.): C 75.57 (74.51), H 7.13 (7.21), N 11.02 (11.77).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2959s, 2922s, 2860m, 1616w, 1493m, 1320s, 1306s, 1188w, 1113w, 1071s, 977m (Ti=O), 870m, 763w, 753w, 708m cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 345, 641, 683sh, 713max nm.

(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 1)

5.5.2.3. Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin [(PhO)₄PcTiO]

Eine Mischung aus 3-Phenoxyphthalonitril (400 mg, 1.8 mmol), Harnstoff (0.14 g, 2.25 mmol), [Ti(OBu)₄] (0.15 g, 0.45 mmol) und 1-Octanol (0.20 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 150 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 6 h gerührt. Nach etwa 35 min wechselte die farblose Suspension ihre Farbe nach olivgrün. Nach etwa 1 h bildete sich in der Lösung ein grüner Feststoff. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit 4 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt.

Der Feststoff wurde durch Zentrifugieren von der Lösung separiert. Die Reinigung des Feststoffes erfolgte durch erneute Zugabe von sauberem Methanol, Behandlung im Ultraschallbad und erneutem Abzentrifugieren. Diese Prozedur wurde fünfmal wiederholt und danach noch dreimal mit Hexan durchgeführt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet.

Ausbeute:	147.74 mg (35 % d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 9.03 – 7.09 (m, 32H, H _{arom}) ppm. (Abb. 24)
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 158.5, 156.5, 152.2, 139.5, 131.7, 129.9, 122.9, 120.8, 117.8, 117.7 ppm.
MS (MALDI-TOF):	m/z = 944 [M] ⁺ .
Elementaranalyse: C ₅₆ H ₃₂ N ₈ O ₅ Ti (944.77):	ber. (gef.): C 71.19 (70.57), H 3.41 (3.46), N 11.86 (11.84).
IR (KBr):	
	$\tilde{\nu}$ = 3035w, 1730w, 1580s, 1481s, 1320s, 1249s, 1203s, 1165m, 1130s, 1116m, 1063s, 1023m, 974s (Ti=O), 883m, 744s, 688m, 480w cm ⁻¹ .
UV/Vis (CH ₂ Cl ₂):	λ = 335, 648, 688sh, 722max nm.
<i>(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 2)</i>	

5.5.2.4. Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin [Br₈PcTiO]

Dibromophthalonitrile (1.00 g, 3.5 mmol), Harnstoff (260 mg, 4.4 mmol), [Ti(OBu)₄] (300 mg, 0.875 mmol) und 1-Octanol (3 mL) wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 150°C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 6 h gerührt. Die Suspension wurde intensiv dunkelgrün. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mit 3 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt, wobei ein feiner grüner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde nach weiterer Methanolzugabe durch Zentrifugieren von der Lösung separiert. Die Reinigung des Feststoffes erfolgte durch erneute Zugabe von sauberem Methanol, Behandlung im Ultraschallbad und erneutem Abzentrifugieren.

Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Methanol und Toluol wiederholt und danach noch je dreimal mit DCM und Hexan durchgeführt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet. Man erhielt ein intensiv dunkelgrünes Pulver.

Ausbeute:	664.16 mg (63 % d. Th.).
MS (MALDI-TOF):	$m/z = 1207 [M]^+$.
Elementaranalyse: $C_{32}H_8Br_8N_8OTi$ (1207.56):	ber. (gef.): C 31.83 (32.66), H 0.67 (2.06), N 9.28 (9.33).
IR (KBr):	
	$\tilde{\nu} = 2922m, 2849w, 1642m, 1596m, 1542s, 1466m, 1428m, 1401m, 1373s, 1322s, 1282w, 1184w, 1063s, 922m (Ti=O), 889m, 767m, 629m, 421w \text{ cm}^{-1}$.
UV/Vis (α-Chlornaphthalin):	$\lambda = 642, 681, 714_{\text{max}} \text{ nm}$.
<i>(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 3)</i>	

5.5.2.5. Oxo-titan(IV)-hexadeca-chloro-phthalocyanin [$Cl_{16}PcTiO$]

Eine Mischung aus Tetrachlorophthalonitrile (2 g, 7.52 mmol), Harnstoff (0.56 g, 9.4 mmol), $[Ti(OBu)_4]$ (0.64 g, 1.88 mmol) und 1-Octanol (6 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 140 °C vorgewärmten Ölbad für 6 h gerührt. Die Suspension färbte sich während der Reaktion grün. Nach etwa 1 h begann ein blauer Feststoff auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit 2 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt.

Der entstandene blaue Feststoff wurde durch Zentrifugieren von der Lösung separiert. Die Reinigung des Feststoffes erfolgte durch erneute Zugabe von sauberem Methanol, Behandlung im Ultraschallbad und erneutem Abzentrifugieren. Diese Prozedur wurde fünfmal wiederholt und danach noch dreimal mit Hexan durchgeführt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet. Man erhielt einen blauen Feststoff.

Ausbeute:	1.84 g (87 % d. Th.).
MS (MALDI-TOF):	$m/z = 1127 [M]^+$.
Elementaranalyse: $C_{32}Cl_{16}N_8OTi$ (1127.56):	ber. (gef.): C 34.09 (33.66), N 9.94 (12.05).
IR (KBr):	
	$\tilde{\nu} = 1649s, 1617s, 1561m, 1536s, 1422m, 1376s, 1335m, 1308s, 1277m, 1191m, 1125w, 1103s, 917w (Ti=O), 764m, 742s, 451 \text{ cm}^{-1}$.

5.5.2.6. Versuch der Darstellung von Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin

Eine Mischung aus 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril (1.4 g, 4.4 mmol, 1 Äq.), $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ (0.51 g, 1.5 mmol, 1.4 Äq.), Harnstoff (0.13 g, 2.2 mmol, 2.0 Äq.) und 9 mL 1-Octanol wurde in einem auf 150 °C vorgeheiztem Ölbad 6 h gerührt.

Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden 80 mL einer Mischung aus Methanol und Wasser (1:1) zugegeben, wobei ein grüner Feststoff ausfiel. Der Rückstand wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte keine Protonensignale im aromatischen Bereich. Ein Phthalocyanin war also nicht entstanden. Die grüne Farbe lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

5.5.2.7. Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-phthalocyanin

Eine Mischung aus 4,5-Di(1-heptynyl)phthalonitril (250 mg, 0.79 mmol, 1 Äq.), $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ (74 mg, 0.22 mmol, 1.1 Äq.), Harnstoff (23 mg, 0.40 mmol, 2.0 Äq.) und 0.14 mL 1-Octanol wurde in einem auf 130 °C vorgeheiztem Ölbad 5 h gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich rot und es fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension mit 15 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde zentrifugiert und der Rückstand jeweils dreimal mit Methanol und Acetonitril gewaschen. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und das Produkt fiel in Form eines dunkelgrünen Pulvers an.

Ausbeute: (ca.: 9 % d. Th.).

^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K) $\delta = 7.69$ (bs, 8H, H_{arom}), 2.68 - 0.95 (m, 88H, 8((CH_2) $_4$ CH $_3$)) ppm.

^{13}C -NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K) $\delta = 31.5, 28.2, 22.3, 20.1, 13.9$ ppm.

(Aromatische und quartäre Kohlenstoffatome zeigten eine zu schwache Intensität)

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1329$ $[\text{M}]^+$, 1234 $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{11}]^+$.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2959\text{s}, 2927\text{s}, 2856\text{m}, 2222\text{m}, 1611\text{w}, 1444\text{m}, 1261\text{s}, 1099\text{s}, 1021\text{s}, 895\text{w}$ (Ti=O), 800s, 747w, 475 cm^{-1} .

UV/Vis (α -Chlornaphthalin): $\lambda = 354, 622\text{sh}, 709\text{max nm}$.

(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 4)

5.5.2.8. Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-fluoro-phthalocyanin

Eine Mischung aus Tetrafluorophthalodinitril (300 mg, 1.5 mmol), Harnstoff (110 g, 1.9 mmol), $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ (130 mg, 0.38 mmol) und 1-Octanol (1 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 150 °C vorgewärmten Ölbad für 6 h gerührt. Nach etwa 15 min wechselte die Farbe der farblosen Suspension nach Gelb.

In der Reaktionslösung bildete sich wenig grüner Feststoff. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Mischung mit 0.2 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Es bildete sich eine blassgrüne Suspension.

Ein Produkt konnte nicht isoliert werden. Ein Phthalocyanin hatte sich nicht gebildet.

Die Reaktion wurde noch mehrmals bei verschiedenen Temperaturen wiederholt:

Reaktionen bei 100 °C und bei 170 °C zeigten eine gelbliche Färbung der Reaktionssuspension, was die Bildung eines Phthalocyanins ausschließt.

Eine Reaktion bei 120 °C zeigte während der Reaktion eine intensive schwarzgrüne Färbung. Durch Versetzen mit Hexan fiel ein farbloser Feststoff aus, die eingeeengte Lösung bildete ein schwarzgrünes Öl. Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigten kein Produkt das zugeordnet werden konnte. Auch das Vorhandensein des farblosen Feststoffes zeigt, dass die Umsetzung nicht erfolgreich war. Die intensive grüne Färbung der Reaktionsmischung lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

Eine Mischung aus Tetrafluorophthalodinitril (250 mg, 1.25 mmol, 0.8 Äq.), Harnstoff (110 g, 1.9 mmol), $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ (130 mg, 0.38 mmol, 1 Äq.) und 0.6 mL 1-Octanol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad für 6 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Mischung mit 30 mL Hexan versetzt. Der entstandene grüne Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und abschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 100 mg grünen Feststoff, der durch massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF: $m/z = 802$ $[\text{F}_{16}\text{PcH}_2]^+$) als metallfreies perfluoriertes Phthalocyanin identifiziert werden konnte.

5.5.2.9. Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-hexadeca-(2,2,2-trifluoroethoxy)-phthalocyanin

Eine Suspension aus 3,4,5,6-Tetra-(2,2,2-trifluoroethyl)phthalsäuredinitril (250 mg, 0.48 mmol, 1 Äq.), [Ti(OBu)₄] (45 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.), Harnstoff (14 mg, 0.24 mmol, 2 Äq.) und 0.1 mL 1-Octanol wurde in einem auf 130 °C vorgeheiztem Ölbad gerührt. Im Laufe von 3 h wurde die Temperatur in 5 °C-Schritten auf 165 °C erhöht und anschließend weitere 3 h gerührt. Ab einer Temperatur von 150 °C war eine leichte Grünfärbung der Suspension zu beobachten.

Bei 165 °C und mit fortlaufender Reaktionszeit wurde die Suspension nahezu schwarzgrün. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese mit Hexan versetzt, wobei sich eine schwarze Lösung bildete. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhielt man ein schwarzgrünes Öl.

Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigten kein Produkt das zugeordnet werden konnte. Die intensive grüne Färbung der Reaktionsmischung lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

Eine weitere Umsetzung bei 150 °C zeigt eine olivgrüne Reaktionslösung. Nach 6 h Reaktionszeit wurde mit Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde zur Trockene eingeeengt, mit Hexan versetzt und der entstandene hellgrüne Feststoff mit einer Umkehrfritte von der grünen Lösung abgetrennt.

Weder der Feststoff noch die Lösung konnten einem Produkt zugeordnet werden.

5.5.2.10. Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthrolino-pyrazino)-phthalocyanin

Eine Suspension aus 2,3-(1,10-Phenanthrolino)-5,6-dicyano-pyrazin (250 mg, 0.88 mmol, 4 Äq.), [Ti(OBu)₄] (82 mg, 0.24 mmol, 1.1 Äq.), Harnstoff (26 mg, 0.44 mmol, 2 Äq.) und 0.2 mL 1-Octanol wurde in einem auf 125 °C vorgeheiztem Ölbad 1 h gerührt. Die Suspension änderte ihre Farbe während der ersten 30 min von grün nach rotbraun. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei 135 °C gerührt. Die Suspension wurde mit 20 mL Methanol versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt.

Durch Zentrifugieren erhielt man eine rote Lösung und einen braunen Rückstand. Der Feststoff wurde dreimal mit Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen (MALDI-TOF) konnten keinem Produkt zugeordnet werden. Auch die braune Farbe lässt darauf schließen, dass kein Phthalocyanin entstanden ist.

Eine weitere Umsetzung bei 150 °C über 6 h führte zu einem schwarzen Feststoff, der ebenfalls keinem Produkt zugeordnet werden konnte.

5.5.2.11. Versuche der Darstellung von Oxo-titan(IV)-tetra-(2,3-phenanthreno-pyrazino)-phthalocyanin

Eine Mischung aus 2,3-(1,10-Phenanthreno)-5,6-dicyano-pyrazin (1.00 g, 3.57 mmol, 3.47 Äq.), Harnstoff (107 mg, 1.78 mmol, 1.73 Äq.), [Ti(OBu)₄] (304 mg, 1.03 mmol, 1 Äq.) und 2.5 mL 1-Octanol wurden unter Schutzgasatmosphäre 6 h bei 150 °C erhitzt. Zu der Suspension wurden nach Abkühlen 30 mL Methanol gegeben und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene dunkelbraune Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert, mehrmals mit Methanol extrahiert und im Vakuum bei 120 °C getrocknet.

Die spektroskopischen Untersuchungen (MALDI-TOF) konnten keinem Produkt zugeordnet werden. Auch die braune Farbe lässt darauf schließen, dass kein Phthalocyanin entstanden ist.

5.5.2.12. Versuch der Darstellung von Dioxo-molybdän-phthalocyanin (nach Sheldon)

(In Anlehnung an ^[125]; sehr zweifelhafte Literaturstelle)

Eine Suspension aus metallfreiem Phthalocyanin (1.3 g, 2.53 mmol, 1 Äq.) und Dioxobis(acetylacetonato)molybdän(VI) (0.85 g, 2.61 mmol, 1.03 Äq.) in 100 mL Chlorbenzol wurde 3 h lang bei 100 °C gerührt. Der entstandene blauviolette Feststoff wurde abfiltriert, mit heißem Chlorbenzol gewaschen und anschließend über eine Umkehrfritte je dreimal mit Toluol, Methanol und Hexan extrahiert. Der schwarzviolette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Die spektroskopischen Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigten nur das Edukt PcH₂.

5.5.2.13. Versuch der Darstellung von Oxo-vanadium-phthalocyanin

Eine Suspension aus metallfreiem Phthalocyanin (PcH₂) (1.3 g, 2.53 mmol, 1 Äq.) und Oxo-bis(acetylacetonato)vanadium(IV) (0.69 g, 2.62 mmol, 1.03 Äq.) in 100 mL Chlorbenzol wurde 3 h lang bei 100 °C gerührt.

Der entstandene blauviolette Feststoff wurde abfiltriert, mit heißem Chlorbenzol gewaschen und anschließend über eine Umkehrfritte je dreimal mit Toluol, Methanol und Hexan extrahiert. Der schwarzviolette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten nur die Edukte PcH_2 (MALDI-TOF) und Oxo-bis(acetylacetonato)vanadium (EI).

5.5.2.14. Darstellung von Oxo-vanadium-phthalocyanin

Phthalsäuredinitril (5.7 g, 44.49 mmol, 0.9 Äq.), $[\text{VO}(\text{O}-t\text{-Bu})_3]$ (3.33 g, 11.63 mmol, 1 Äq.), Harnstoff (1.2 g, 19.99 mmol, 1.72 Äq.) und 7.4 mL Octanol wurden 6 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Zu der schwachgrünen Suspension wurden ca. 10 mL Methanol gegeben und man ließ das Reaktionsgemisch weitere 30 min unter Rückfluss sieden. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte filtriert, wobei violette Mikrokristalle und eine große Menge an farblosen Kristallen erhalten wurden. Durch dreimalige Extraktion mit Methanol wurden die farblosen Kristalle gelöst. Im Folgenden wurde dreimal mit Toluol und vier Mal mit Hexan extrahiert. Der verbleibende violette Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 579 [\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{OV}$ (579.46): ber. (gef.): C 66.33 (65.24), H 2.78 (2.80),
N 19.34 (18.39).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 1607\text{w}, 1498\text{m}, 1477\text{m}, 1416\text{m}, 1332\text{s}, 1286\text{s}, 1158\text{m}, 1118\text{s}, 1076\text{s}, 1001\text{s}$ (V=O),
 $959\text{m}, 897\text{m}, 874\text{w}, 776\text{w}, 751\text{m}, 728\text{s cm}^{-1}$.

5.5.3. Phthalocyanin- Imido- und Ureatokomplexe des Titans (Produktgemische)

5.5.3.1. Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat; Bildung einer Mischung aus Imidokomplex und N,O-Carbamatokomplex

Eine Lösung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (500 mg, 0.49 mmol, 1 Äq.) und 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (398 mg, 1.96 mmol, 4 Äq.) in 10 mL Chlorbenzol wurden unter Schutzgasatmosphäre 7 h bei 130 °C gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Extraktion mit trockenem Hexan und anschließenden trocknen im Hochvakuum bei 120 °C.

Die Integralverhältnisse des ^1H -NMR-Spektrums zeigen ein Produktverhältnis von etwa 1:1 an.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 30)

Signale des N,O-Carbamatokomplexes: $\delta = 9.62$ (s, 8H, H_{arom}), 7.21 – 6.78 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom DipPhen}}$), 2.93 (sept, 2H, $\text{CH}_{\text{Isoprop}}$), 2.05 (bs, 16H, CH_2), 1.85 (s, 24H, CH_3), 1.77 (s, 24H, CH_3), 1.24 (d, 12H, $\text{CH}_3_{\text{Isoprop}}$) ppm.

Signale des Imidokomplexes: $\delta = 9.55$ (s, 8H, H_{arom}), 5.81 – 5.66 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom DipPhen}}$), 2.05 (bs, 16H, CH_2), 1.85 (s, 24H, CH_3), 1.77 (s, 24H, CH_3), -0.11 (sept, 2H, $\text{CH}_{\text{Isoprop}}$), -0.34 (d, 12H, $\text{CH}_3_{\text{Isoprop}}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 31)

$\delta = 152.2$ (Pc1), 151.9 (Pc2), 149.4 (Pc1), 149.8 (Pc2), 142.8 (NCO_2), 135.4 (Pc1), 135.1 (Pc2), 122.8 (DipPhen), 121.9 (Pc1), 121.5 (Pc2), 119.9 (DipPhen), 119.5 (DipPhen), 36.1 (Pc), 35.4 (Pc), 33.0 (Pc), 32.8 (Pc), 27.9 (Dip1), 26.4 (Dip2), 22.5 (Dip1), 21.8 (Dip2) ppm.

5.5.3.2. Umsetzung von [Pc*Ti=O] mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat; Bildung einer Mischung aus N,O- und N,N-Ureatokomplex

Eine Lösung aus [Pc*Ti=O] (507 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) und 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (2.28 g, 11.22 mmol, 22.4 Äq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 h bei 160 °C gerührt. Danach wurde unreaktiertes Isocyanat im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Extraktion mit trockenem Hexan und Acetonitril und anschließenden Trocknen im Hochvakuum bei 120 °C.

Die beiden Produkte liegen im Verhältnis 1:1 vor. Die Signale liegen zum Teil übereinander und addieren sich auf. Die aromatischen Signale des Phthalocyaningerüsts liegen nebeneinander.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): (Abb. 32)

δ = 9.51 (bs, 8H, H_{arom}, Pc1), 9.19 (s, 8H, H_{arom}, Pc2), 6.42 – 6.31 (m, 2x 6H, H_{arom} DipPhen), 2.06 (bs, 2x 16H, CH₂), 1.91, 1.85 (2x s, 24H, CH₃, Pc1, Pc2), 1.78 (2x s, 24H, CH₃, Pc1, Pc2), 1.55 (2x d, 12H, CH₃ Isoprop), -0.13 (2x d, 12H, CH₃ Isoprop), -0.37 (2x sept, 4H, CH_{Isoprop}) ppm.

MS (MALDI-TOF):

m/z = 1379 [M]⁺ N,O- bzw. N,N-Ureatokomplex, 1176 [M - DipNCO]⁺.

5.5.3.3. Umsetzung von [Pc*Ti=O] mit Tolylisocyanat; Bildung einer Mischung aus [Pc*Ti=O] und Guanidinatokomplex

Eine Lösung aus [Pc*Ti=O] (503 mg, 0.49 mmol, 1 Äq.) und Tolylisocyanat (4.75 g, 23.34 mmol, 47 Äq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 h bei 150 °C gerührt. Danach wurde unreaktiertes Isocyanat im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Extraktion mit trockenem Hexan und Acetonitril und anschließenden Trocknen im Hochvakuum bei 120 °C.

Die beiden Produkte liegen im Verhältnis 1:0.7 vor. Die Signale liegen zum Teil übereinander und addieren sich auf. Die aromatischen Signale des Phthalocyaningerüsts liegen nebeneinander. Das Produktgemisch enthält noch Spuren des N,N-Ureatokomplexes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 34)

Signale des Guanidinatokomplexes: $\delta = 9.42$ (s, 8H, H_{arom}), 6.15 (bs (d), 2x 2H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 5.73 (d, 2H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 4.92 (d, 2H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 4.62 (bs (d), 2x 2H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 2.29, (s, 2x 3H, CH_3_{Tol}), 2.19 (s, 3H, CH_3_{Tol}), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.91 (s, 24H, CH_3), 1.77 (s, 24H, CH_3) ppm.

Signale von $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$: $\delta = 9.62$ (s, 8H, H_{arom}), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.89 (s, 24H, CH_3), 1.81 (s, 24H, CH_3) ppm.

Signale des N,N-Ureatokomplexes: $\delta = 9.43$ (s, 8H, H_{arom}), 6.40 (d, 4H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 4.80 (d, 4H, $\text{H}_{\text{p-Arom}}$), 1.95 (s, 6H, CH_3), ppm.

Die aliphatischen Protonensignale des Phthalocyaningerüsts liegen überlagert und können nicht eindeutig zugeordnet werden

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1327$ $[\text{M}]^+$ Guanidinatokomplex,
1106 $[\text{M}]^+$ Imidokomplex,
1017 $[\text{M}]^+$ $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$.

5.5.3.4. Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ mit Mesitylisocyanat; Bildung einer Mischung des N,N-Ureatokomplexes und $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$

Eine Lösung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ (500 mg, 0.49 mmol, 1 Äq.) und Mesitylisocyanat (250 mg, 1.55 mmol, 3.2 Äq.) in 10 mL Chlorbenzol wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 h bei 130 °C gerührt. Danach wurden unreaktiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch intensive Extraktion mit trockenem Hexan, Acetonitril und wieder Hexan. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 35)

Signale des N,N-Ureatokomplexes: $\delta = 9.39$ (s, 8H, H_{arom}), 6.11 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom Mes}}$), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.91 (s, 24H, CH_3), 1.86 (s, 6H, CH_3_{Mes}), 1.75 (s, 24H, CH_3), 0.48 (s, 12H, CH_3_{Mes}) ppm.

Signale von $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$: $\delta = 9.63$ (s, 8H, H_{arom}), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.89 (s, 24H, CH_3), 1.81 (s, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 36)

Signale des N,N-Ureatokomplexes: $\delta = 152.6$, 149.0, 141.7*, 133.8, 133.2*, 129.9*, 128.8*, 126.7*, 121.1, 36.0, 35.4, 33.0, 32.9, 20.9*, 16.4* ppm.
* = Ureatoligand

Signale von $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$: $\delta = 152.2$, 149.4, 135.0, 121.9, 36.1, 35.4, 33.0, 32.8 ppm.

5.5.3.5. Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ mit Mesitylisocyanat; Bildung einer Mischung des N,N-Ureatokomplexes, $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ und des Imidokomplexes

Eine Lösung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti=O}]$ (500 mg, 0.49 mmol, 1 Äq.) und Mesitylisocyanat (396 mg, 2.46 mmol, 5 Äq.) in 10 mL Cl-Naphthalin wurden unter Schutzgasatmosphäre 24 h bei 170 °C gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Extraktion mit trockenem Hexan und anschließenden Trocknen im Hochvakuum bei 120 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 37)

Die aliphatischen Protonen der Pc-Gerüste liegen zum Teil übereinander.

Signale des N,N-Ureatokomplexes: $\delta = 9.39$ (s, 8H, H_{arom}), 6.10 (s, 4H, $H_{\text{arom Mes}}$), 2.05 (bs, 16H, CH_2), 1.90 (s, 24H, CH_3), 1.74 (s, 24H, CH_3), 0.46 (s, 12H, CH_3 *o*-Mes) ppm.

Die 6 Protonen der para ständigen Mesityl-CH₃-Gruppen liegen unter den aliphatischen Protonen der Pc-Gerüste.

Signale von $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$: $\delta = 9.63$ (s, 8H, H_{arom}), 2.05 (bs, 16H, CH_2), 1.86 (s, 24H, CH_3), 1.78 (s, 24H, CH_3) ppm.

Signale des Imidokomplexes: $\delta = 9.56$ (s, 8H, H_{arom}), 5.44 (s, 2H, $H_{\text{arom Mes}}$), 2.05 (bs, 16H, CH_2), 1.86 (s, 24H, CH_3), 1.77 (s, 24H, CH_3) ppm.

Die aliphatischen Protonensignale der Imidogruppe liegen unter den aliphatischen Protonen der Pc-Gerüste.

5.5.4. Phthalocyanin-Titan-Imidokomplexe

5.5.4.1. Phenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

Eine Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (500 mg, 0.49 mmol, 1 Äq.) und Phenylisocyanat (234 mg, 1.96 mmol, 4 Äq.) in 10 mL Chlorbenzol wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 20 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch intensive Extraktion mit trockenem Hexan. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1092$ $[\text{M}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 39)
 $\delta = 9.63$ (s, 8H, H_{arom}), $6.96 - 6.70$ (m, 5H, $H_{\text{arom Phen}}$), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.88 (s, 24H, CH_3), 1.80 (s, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K) $\delta = 152.2$, 149.5 , 134.9 , 128.5^* , 122.0 , 119.4^* , 36.1 , 35.3 , 33.0 , 32.9 ppm.

** = Imidoligand, die zwei verbleibenden Signale lassen sich wegen zu geringer Intensität nicht zuordnen.*

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2956s, 2860s, 1617w, 1493m, 1456s, 1463s, 1396m, 1363m, 1318s, 1307s, 1188m, 1112w, 1089m, 1069s, 975m, 953w, 898m, 869m, 763w, 753w, 708m cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 346, 641, 682, 713max nm.*(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 5)*

5.5.4.2. 2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

Eine Mischung aus [Pc*Ti=O] (104 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) und 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (282 mg, 1.39 mmol, 14 Äq.) in 1 mL Chlornaphthalin wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 160 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 12 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung. Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan, Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 130 °C getrocknet.

MS (MALDI-TOF): m/z = 1176 [M]⁺.**¹H-NMR** (200.13 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 9.56 (s, 8H, H_{arom}), 5.81 – 5.66 (m, 3H, H_{arom} Diphen), 2.07 (bs, 16H, CH₂), 1.87 (s, 24H, CH₃), 1.80 (s, 24H, CH₃), -0.12 (sept, 2H, CH_{Isoprop}), -0.34 (d, 12H, CH₃, Isoprop) ppm.

Elementaranalyse: C₇₆H₈₉N₉Ti (1176.45):

ber. (gef.): C 77.59 (76.36), H 7.63 (7.43), N 10.72 (9.90).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2955s, 2859m, 1616w, 1492w, 1455m, 1431m, 1396w, 1384w, 1363w, 1318s, 1307s, 1185w, 1188w, 1089m, 1069s, 1049m, 985m, 868m, 763w, 748m, 707m cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 343, 640, 681sh, 710max nm.*(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 6)*

5.5.4.3. 3,5-Dichlorphenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin

Eine Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (400 mg, 0.39 mmol, 1 Äq.) und 3,5-Dichlorphenylisocyanat (250 mg, 1.33 mmol, 3.4 Äq.) in 10 mL Cl-Benzol wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 7 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung.

Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan, Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1061 [\text{M}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 9.49$ (s, 8H, H_{arom}), 6.50 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom Cl-Phen}}$), 4.80 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom Cl-Phen}}$), 2.08 (bs, 16H, CH_2), 1.89 (s, 24H, CH_3), 1.80 (s, 24H, CH_3) ppm.

5.5.4.4. Versuch der Darstellung von *t*-Butylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin

Eine Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (400 mg, 0.39 mmol, 1 Äq.) und *tert*-Butylisocyanat (155 mg, 1.57 mmol, 4 Äq.) in 10 mL Cl-Benzol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 100 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 7 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung. Diese Prozedur wurde je fünfmal wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Die Reaktion zeigte keinerlei Umsatz. Es konnten nur die Edukte nachgewiesen werden (MALDI-TOF, $^1\text{H-NMR}$).

5.5.4.5. Versuch der Darstellung von Benzoyl-imido-titan(IV)-phthalocyanin

Eine Mischung aus $[\text{PcTi}=\text{O}]$ (469 mg, 0.8 mmol, 1 Äq.) und Benzoylisocyanat (5 mL, 39.8 mmol, 49.7 Äq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre 48 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen erhielt man einen teils glasartigen, festen, schwarzgrünen Rückstand.

Ein Imidokomplex oder ein Phthalocyanin konnte nicht isoliert werden. Es konnte auch kein Benzoylcarbodiimid nachgewiesen werden ($^1\text{H-NMR}$).

Weitere Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen und/oder kürzeren Reaktionszeiten zeigten ebenfalls kein Produkt.

(Zu hohe Temperaturen führen zu Zersetzungsprodukten und niedrige Reaktionstemperaturen zeigen keinen Umsatz. Eine „ideale“ Reaktionstemperatur konnte nicht gefunden werden.)

5.5.4.6. Versuch der Darstellung von *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin aus $[\text{PcTiCl}_2]$ und LiNHt-Bu

$[\text{PcTiCl}_2]$ (205 mg, 0.33 mmol, 1 Äq.) und Lithium-*t*-butylamid (100 mg, 1.3 mmol, 3.9 Äq.) wurden mit 10 mL Toluol suspendiert und 15 h bei 55 °C gerührt. Die Reaktionslösung war intensiv dunkelgrün gefärbt. Der feste Rückstand wurde abzentrifugiert und durch wiederholtes Digerieren mit Toluol im Ultraschallbad und anschließendem Zentrifugieren gereinigt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 110 °C getrocknet. Der dunkelgrüne Feststoff konnte keinem Produkt zugeordnet werden.

Das Produkt konnte weder massenspektrometrisch noch per Elementaranalyse identifiziert werden. Die intensive grüne Färbung der Reaktionsmischung lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

5.5.4.7. Versuch der Darstellung von *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin aus Phthalodinitril

Phthalsäuredinitril (0.5 g, 3.9 mmol, 1.4 Äq.) wurde mit $[\text{Ti}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{Cl}_2\text{py}_3]$ (0.3 mg, 0.7 mmol, 1.0 Äq.) bei 220 °C für 20 min geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene grün-schwarze Feststoff jeweils dreimal mit Toluol, Acetonitril und Ether versetzt, im Ultraschallbad digeriert, zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der so gereinigte Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Das Produkt konnte weder massenspektrometrisch noch per Elementaranalyse zugeordnet werden. Die intensive grüne Färbung der Reaktionsmischung lässt auf Phthalocyaninfragmente schließen.

5.5.4.8. *t*-Butylimido-titan(IV)-phthalocyanin

Eine Lösung aus Dilithiumphthalocyanin (1.00 g, 1.9 mmol, 1.0 Äq.) und [Ti(N-*t*-Bu)Cl₂py₃] (565 mg, 1.8 mmol, 0.9 Äq.) in 50 mL THF wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung grün und ein dunkelvioletter Feststoff fiel aus. Der Rückstand wurde abfiltriert und durch Heißextraktion mit Acetonitril, Toluol und Hexan gereinigt. Er wurde bei 150 °C im Vakuum getrocknet.

MS (MALDI-TOF):

$m/z = 615 [M-CH_3]^+$, $559 [PcTi]^+$.

5.5.5. Phthalocyanin-Titan-Ureatokomplexe**5.5.5.1. N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin**

Eine Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}]$ (400 mg, 0.39 mmol, 1 Äq.) und Mesitylisocyanat (253 mg, 1.57 mmol, 4 Äq.) in 10 mL Chlorbenzol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 7 h gerührt. Danach wurden unreaktiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung. Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan, Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1134 [\text{M} - \text{MesNCO}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 300 K): (Abb. 41)
 $\delta = 9.39$ (s, 8H, H_{arom}), 6.11 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom Mes}}$), 2.06 (bs, 16H, CH_2), 1.91 (s, 24H, CH_3), 1.86 (s, 6H, CH_3_{Mes}), 1.75 (s, 24H, CH_3), 0.47 (s, 12H, CH_3_{Mes}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 152.6, 149.0, 141.8^*, 135.0^*, 133.8, 133.1^*, 129.9^*, 126.7^*, 121.1, 36.0, 35.4, 33.0, 32.9, 20.9^*, 16.4^*$ ppm.

* = Ureatoligand

Elementaranalyse: $\text{C}_{83}\text{H}_{94}\text{N}_{10}\text{OTi}$ (1295.57): ber. (gef.): C 76.95 (75.90), H 7.31 (7.73), N 10.81 (10.14).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2959\text{s}, 2921\text{s}, 2859\text{m}, 1687\text{s} (\text{N}_2\text{C}=\text{O}), 1616\text{w}, 1457\text{m}, 1435\text{m}, 1399\text{w}, 1385\text{w}, 1364\text{m}, 1309\text{s}, 1278\text{m}, 1257\text{m}, 1188\text{m}, 1113\text{w}, 1090\text{m}, 1068\text{s}, 989\text{w}, 897\text{m}, 864\text{m}, 758\text{w}, 707\text{m cm}^{-1}$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 354, 656, 729\text{max nm}$.

(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 7)

5.5.5.2. N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrizin

Eine Mischung aus [Pc*Ti=O] (800 mg, 0.79 mmol, 1 Äq.) und p-Tolylisocyanat (314 mg, 2.36 mmol, 3 Äq.) in 10 mL Chlorbenzol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 7 h gerührt. Danach wurden unreaktiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung. Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan sowie Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1106 [M - \text{TolylNCO}]^+$.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 9.43$ (s, 8H, H_{arom}), 6.39 (d, 4H, H_{arom Tol}), 4.81 (d, 4H, H_{arom Tol}), 2.07 (bs, 16H, CH₂), 1.94 (s, 6H, CH_{3 Tol}), 1.90 (s, 24H, CH₃), 1.78 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 152.4, 149.3, 142.1^*, 134.0, 128.6^*, 127.5^*, 122.6^*, 121.5, 36.1, 35.4, 33.1, 32.8, 20.8^*$ ppm.

* = Ureatoligand

Elementaranalyse: C₇₉H₈₆N₁₀OTi (1239.46): ber. (gef.): C 76.55 (75.43), H 6.99 (7.63), N 10.30 (10.41).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2957s, 2919s, 2860m, 1678m$ (N₂C=O), $1596w, 1512s, 1456m, 1434m, 1397w, 1363m, 1310s, 1233w, 1188m, 1112w, 1090m, 1068s, 977w, 951w, 899w, 869m, 752w, 708m$ cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 346, 641, 681, 710_{\text{max}}$ nm.

(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 8)

5.5.5.3. N,O-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin

Eine Lösung aus Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin (75 mg, 0.08 mmol) und p-Tolylisocyanat (32 mg, 0.24 mmol, 3 Äq.) in 5 mL Chlorbenzol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 8 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung. Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan sowie Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 38.25 mg (46 % d. Th.).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1034 [M - \text{TolylNCO}]^+$.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 300 K): (Abb. 42)
 $\delta = 9.13 - 6.94$ (m, 40H, H_{arom}), 2.23
 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 3H, CH₃) ppm.

Elementaranalyse: C₇₁H₄₆N₁₀O₅Ti (1167.06): ber. (gef.): C 73.07 (70.90), H 3.97 (4.15),
 N 12.00 (11.50).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3034\text{w}, 1709\text{w}$ (C=N-), 1581s, 1511m, 1482s, 1405w, 1315m, 1249s, 1204m, 1165m, 1130s, 1116m, 1062s, 1022m, 976w, 884w, 812m, 744m, 688m, 507w cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 335, 648, 688\text{sh}, 717\text{max nm}$.

(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 9)

5.5.5.4. N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin

Eine Mischung aus Oxo-titan(IV)-2,3-Octa-bromo-phthalocyanin (97 mg, 0.08 mmol) und p-Tolylisocyanat (32 mg, 0.24 mmol, 3 Äq.) in 5 mL Chlorbenzol wurde unter Schutzgasatmosphäre mit einem auf 130 °C vorgewärmten Ölbad erhitzt und für 8 h gerührt. Danach wurden unreakiertes Isocyanat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen grünen Feststoffes erfolgte durch Zugabe von trockenem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und Abzentrifugieren der Waschlösung.

Diese Prozedur wurde je fünfmal mit Hexan sowie Acetonitril und danach noch dreimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 67.43 mg (65 % d. Th.).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1296 [M - \text{TolylNCO}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{47}\text{H}_{22}\text{Br}_8\text{N}_{10}\text{OTi}$ (1429.84): ber. (gef.): C 39.48 (37.50), H 1.55 (1.89), N 9.80 (9.84).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2920\text{w}, 1652\text{m} (\text{N}_2\text{C=O}), 1642\text{m}, 1594\text{m}, 1493\text{s}, 1401\text{s}, 1345\text{m}, 1317\text{m}, 1283\text{m}, 1178\text{m}, 1063\text{s}, 921\text{w}, 890\text{w}, 809\text{w}, 768\text{w}, 629\text{w}, 425\text{w cm}^{-1}$.

UV/Vis (α -Chlornaphthalin): $\lambda = 715\text{max nm}$.

5.5.6. Phthalocyanin- Imidokomplexe des Molybdäns

5.5.6.1. Umsetzung von PN* mit $[\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze

$[\text{Mo}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (0.92 g, 2.1 mmol, 1 Äq.) und PN* (2.0 g, 8.4 mmol, 1 Äq.) wurden unter Schutzgas innig miteinander vermischt, in einen Schlenkkolben gegeben und für 20 min bei 220 °C zur Reaktion gebracht. Das geschmolzene Reaktionsgemisch erstarrte beim Abkühlen und wurde anschließend mit Hexan versetzt und 15 min im Ultraschallbad digeriert. Der Feststoff wurde daraufhin durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Die Reinigung des Feststoffes erfolgte durch erneute Zugabe von sauberem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und erneutem Abzentrifugieren. Diese Prozedur wurde je fünfmal wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 110 °C getrocknet. Man erhielt einen bräunlichen Feststoff. Ein Phthalocyanin konnte nicht nachgewiesen werden.

5.5.6.2. Umsetzung von PN* mit $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in Lösung

$[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (0.65 g, 1.2 mmol, 1 Äq.) und PN* (1.0 g, 4.2 mmol, 1 Äq.) wurden unter Schutzgas in einen Schlenkkolben gegeben, mit 20 mL 1-Chlornaphthalin gelöst und für 1 h auf 200 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man einen schwarzbraunen Feststoff, der durch wiederholtes Digerieren mit Hexan im Ultraschallbad und anschließendem Zentrifugieren gereinigt wurde. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 110 °C getrocknet. Der schwarzbraune Feststoff konnte keinem Produkt zugeordnet werden.

5.5.6.3. Darstellung von Mesitylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin $[\text{PcMoNMes}]$

Eine Lösung aus $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (1.09 g, 2.02 mmol, 1.2 Äq.) und $[\text{PcLi}_2]$ (0.89 g, 1.69 mmol, 1 Äq.) in 50 mL reinem THF wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene tief violette Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und achtmal mit THF und viermal mit Hexan durch Heißextraktion gereinigt. Das gereinigte Produkt wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.85 g (68 % d. Th.).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 741 [M]^+$, $513 [PcH]^+$, $514 [PcH_2]^+$, $519 [PcLi]^+$, $520 [PcLiH]^+$, $521 [PcH_2 + Li]^+$.

($[PcH]^+$, $[PcH_2]^+$ stammen vermutlich aus Fragmentierung und $[PcLi]^+$, $[PcLiH]^+$, $[PcH_2Li]^+$ aus Rekombination von M-Fragmenten und LiCl-Verunreinigung. $PcLi_2$ in der Probe würde $[PcLi_2 + Li]$ - und $[2PcLi_2 + Li]$ -Adukte im Spektrum zeigen.)

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3045w$, $1605w$, $1499m$, $1437m$, $1324s$, $1276m$, $1159w$, $1115s$, $1093s$, $1051s$, $1003s$, $872m$, $779w$, $751s$, $730s \text{ cm}^{-1}$.

5.5.6.4. Darstellung von Phenylimido-molybdän(IV)-phthalocyanin [$PcMoNPh$]

Eine Lösung aus $[Mo(NPh)_2Cl_2dme]$ (0.96 g, 2.19 mmol, 1.3 Äq.) und $[PcLi_2]$ (0.87 g, 1.65 mmol, 1 Äq.) in 50 mL reinem THF wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene tief violette Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und achtmal mit THF und viermal mit Hexan durch Heißextraktion gereinigt. Das gereinigte Produkt wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.5 g (43 % d. Th.)

MS (MALDI-TOF): $m/z = 699 [M]^+$, $622 [PcMoN]^+$, $513 [PcH]^+$, $514 [PcH_2]^+$, $519 [PcLi]^+$, $520 [PcLiH]^+$, $521 [PcH_2Li]^+$.

($[PcH]^+$, $[PcH_2]^+$ stammen vermutlich aus Fragmentierung und $[PcLi]^+$, $[PcLiH]^+$, $[PcH_2Li]^+$ aus Rekombination von M-Fragmenten und LiCl-Verunreinigung. $PcLi_2$ in der Probe würde $[PcLi_2 + Li]$ - und $[2PcLi_2 + Li]$ -Adukte im Spektrum zeigen.)

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3046w$, $1604w$, $1499m$, $1438m$, $1320s$, $1276m$, $1187w$, $1159w$, $1116s$, $1093s$, $1051m$, $1002s$, $872m$, $778w$, $751s$, $731s$, $718s$, $614m$, $431w \text{ cm}^{-1}$.

5.5.7. Phthalocyanin-Imidokomplexe des Wolframs

5.5.7.1. Versuch der Synthese von *tert*-Butylimido-wolfram-phthalocyanin

Metallfreies Phthalocyanin (1 g, 1.94 mmol, 1 Äq.) und $[W(N\text{-}t\text{Bu})_2(\text{NH-}t\text{Bu})_2\text{dme}]$ (0.94 g, 2 mmol, 1.03 Äq.) und 10 mL Chlorbenzol wurden 3.5 h lang bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Hexan versetzt und 15 min im Ultraschallbad digeriert. Der Feststoff wurde daraufhin durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Diese Prozedur wurde mit Toluol und noch zweimal mit Hexan wiederholt. Abschließend wurde im Vakuum bei 110 °C getrocknet.

Massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF) zeigen nur das Edukt PcH_2 .

5.5.7.2. Umsetzung von PN^* mit $[W(\text{NPh})\text{Cl}_4]$ in der Schmelze

6,7-Dicyano-1,1,4,4-Tetramethyltetralin (1 g, 4.2 mmol, 1.1 Äq.) und Tetrachlorophenylimido-wolfram (0.39 g, 0.93 mmol, 1 Äq.) wurden innig vermischt und 45 min bei 215 °C geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde mit Hexan versetzt und 15 min im Ultraschallbad digeriert. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Abschließend wurde der erhaltene braune Feststoff im Vakuum bei 110 °C getrocknet. Farbe und spektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF, $^1\text{H-NMR}$) zeigen, dass kein Phthalocyanin entstanden ist.

5.5.7.3. Umsetzung von PN^* mit $[W(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ in der Schmelze

$[W(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (1.28 g, 2.1 mmol, 1 Äq.) und PN^* (2.0 g, 8.4 mmol, 1 Äq.) wurden unter Schutzgas innig miteinander vermischt, in einen Schlenkkolben gegeben und für 20 min bei 220 °C zur Reaktion gebracht. Das geschmolzene Reaktionsgemisch erstarrte beim Abkühlen und wurde anschließend mit Hexan versetzt und 15 min im Ultraschallbad digeriert. Der Feststoff wurde daraufhin durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Die Reinigung des Feststoffes erfolgte durch erneute Zugabe von sauberem Hexan, Behandlung im Ultraschallbad und erneutem Abzentrifugieren. Diese Prozedur wurde je fünfmal wiederholt. Abschließend wurde im Hochvakuum bei 110 °C getrocknet. Man erhielt einen dunkelbraunen Feststoff. Ein Phthalocyanin konnte nicht nachgewiesen werden.

5.5.8. Weitere Phthalocyanin-Metall-Komplexe

5.5.8.1. Dichloro-titan(IV)-phthalocyanin [PcTiCl₂]

Eine Mischung aus [PcTi=O] (0.98 g, 1.7 mmol), Thionylchlorid (30 mL, 413.5 mmol) und 5 mL 1-Chlornaphthalin wurde für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene blauviolette Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, mehrmals mit trockenem Hexan gewaschen und anschließend bei 160 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.96 g (89 % d. Th.).
MS (MALDI-TOF): $m/z = 631 [M]^+$, $595 [M - Cl]^+$.
Elementaranalyse: C₃₂H₁₆Cl₂N₈Ti (631.29): ber. (gef.): C 60.88 (60.37), H 2.55 (2.71), N 17.75 (16.68).

IR (KBr):
 $\tilde{\nu} = 1605w, 1502m, 1420m, 1332s, 1287m, 1161w, 1118s, 1074s, 901w, 890w, 781w, 747m, 732s \text{ cm}^{-1}$.

IR (Nujol) zusätzliche Banden:
 $\tilde{\nu} = 399w(\text{Ti-Cl}), 348w(\text{Ti-Cl}) \text{ cm}^{-1}$.

5.5.8.2. Versuch der Darstellung von Dichloro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralinoporphyrazin [Pc*TiCl₂]

(in Anlehnung an ^[139] für [PcTiCl₂])

Eine Mischung aus PN* (3.18 g, 13.3 mmol, 1 Äq.), Titantrichlorid (1.03 g, 6.67 mmol, 2 Äq.) und 30 mL 1-Chlornaphthalin wurden für 30 min bei 260 °C erhitzt. Daraufhin wurde eine orangerote Flüssigkeit abdestilliert und die verbliebene Reaktionslösung für weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels wurde der zurückbleibende Feststoff dreimal mit Hexan für 30 min im Ultraschallbad digeriert. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 1.24 g eines schwarzgrünen Produktgemisches.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Produktgemisch, dass verschiedene Phthalocyanine enthielt. Eine Trennung war nicht möglich und wegen der geringen Ausbeute nicht effizient.

5.5.8.3. Difluoro-titan(IV)-phthalocyanin [PcTiF₂]

In einem Teflonschlenkrohr wurden [PcTi=O] (1.00 g, 1.74 mmol) in 60 mL α -Chlornaphthalin suspendiert und anschließend 15 min lang SF₄ eingeleitet. Das Teflonschlenkrohr wurde verschlossen und 5 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Suspension wurde diese mit 60 mL Hexan verdünnt und der entstandene blaue Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wurde jeweils fünfmal mit Toluol und Hexan extrahiert und bei 150 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 720 mg (69 % d. Th.).
MS (MALDI-TOF): $m/z = 598 [M]^+$, 579 [M - F]⁺.
MS (EI): $m/z = 598 [M]^+$, 578 [M - F]⁺.
Elementaranalyse: C₃₂H₁₆F₂N₈Ti (598.39): ber. (gef.): C 64.23 (62.88), H 2.70 (2.74), N 18.75 (17.96).

IR (KBr):
 $\tilde{\nu} = 1608m, 1510m, 1469m, 1423m, 1333s, 1289s, 1159w, 1119s, 1075s, 1060s, (964w), 904m, 893m, 781m, 750m, 732s, 646s, 582w, 440w \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (α -Chlornaphthalin): $\lambda = 629, 666, 699_{\text{max}} \text{ nm}$.
(7 UV/Vis-spektroskopischer Anhang 10)

5.5.8.4. Versuch der Darstellung von Difluoro-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralinoporphyrazin [Pc*TiF₂]

In einem Teflonschlenkrohr wurden [Pc*Ti=O] (500 mg, 0.49 mmol) in 50 mL Toluol gelöst und anschließend 15 min lang SF₄ eingeleitet. Das Teflonschlenkrohr wurde verschlossen 5 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionssuspension wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene grüne Feststoff mit Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Das entstandene Produktgemisch konnte nicht aufgetrennt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das gewünschte Produkt nur in sehr kleiner Menge entstanden ist. Das Produktgemisch besteht hauptsächlich aus Zerfallsprodukten.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 1038 [M]^+$, 1018 [Pc*TiO]⁺, 954 [Pc*]⁺.

5.5.8.5. Dilithium-phthalocyanin(In Anlehnung an ^[140])

Zu Lithium (0.75 g, 0.108 mol, 2.8 Äq.) wurden 60 mL Amylalkohol gegeben und leicht erwärmt. Die Bildung des Lithiumpentanolats lief exotherm ab. Nachdem die zwischenzeitlich siedende Reaktionslösung abgekühlt war, wurde Phthalsäuredinitril (10.00 g, 0.078 mol, 1 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung schwarzgrün färbte. Nach dem Abkühlen wurde mit 150 mL Toluol versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und durch Heißextraktion mit trockenem Aceton gelöst. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff erneut mit THF durch Heißextraktion gelöst. Das Lösungsmittel wurde wieder unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum bei 150 °C getrocknet.

Ausbeute: 5.97 g (59 % d. Th.).
¹H-NMR (300.13 MHz, DMSO, 300 K): δ = 9.38 (s, 8H), 8.13 (6, 8H) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, DMSO, 300 K): δ = 154.4, 140.3, 127.7, 121.8 ppm.
MS (MALDI-TOF): m/z = 526 $[M]^+$, 533 $[PcLi_2 + Li]^+$, 1059
 $[2 PcLi_2 + Li]^+$, 1066 $[2 PcLi_2 + 2 Li]^+$,
 1073 $[2 PcLi_2 + 3 Li]^+$.

(*PcLi₂ bildet $[M + Li]$ - und $[2 M + Li]$ -Adukte im Spektrum!*)

5.5.8.6. Nitrido-(pyridin)-vanadium(IV)-phthalocyanin [PcV(N)py]

Eine Lösung von $[N \equiv VCl_2py_2]$ (586 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) und $[PcLi_2]$ (1.50 g, 2.84 mmol, 1.4 Äq.) wurden in 50 mL THF gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene violette Feststoff wurde anschließend durch Filtration von der Lösung abgetrennt und durch Heißextraktion mit THF sowie anschließend mit Hexan gereinigt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.5 g (43 % d. Th.).
MS (MALDI-TOF): m/z = 656 $[M + py]^+$, 578 $[M]^+$, 513 $[PcH]^+$,
 514 $[PcH_2]^+$, 519 $[PcLi]^+$, 520 $[PcLiH]^+$,
 521 $[PcH_2Li]^+$.

([PcH]⁺, [PcH₂]⁺ stammen vermutlich aus Fragmentierung und [PcLi]⁺, [PcLiH]⁺, [PcH₂Li]⁺ aus Rekombination von M-Fragmenten und LiCl-Verunreinigung. PcLi₂ in der Probe würde [PcLi₂ + Li]- und [2PcLi₂ + Li]-Adukte im Spektrum zeigen.)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3046w, 1606w, 1500m, 1439m, 1320s, 1276w, 1158w, 1116s, 1005s, 950w, 873w, 751m, 731s, 316w cm⁻¹.

5.5.8.7. Versuche zur Darstellung von [PcTiMe₂] aus [PcTiCl₂] und [AlMe₃]

[PcTiCl₂] (200 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) und [AlMe₃] (114 mg, 1.58 mmol, 5 Äq.) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und 4 h bei 105 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Erkalten zentrifugiert. Die Lösung wurde zur Trockene eingeeengt und verworfen, da sie so gut wie keinen Rückstand enthielt.

Der abzentrifugierte blaue Feststoff wurde je dreimal mit Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Massenspektrum zeigt einen intensiven Peak bei 595 [PcTiCl], was auf unreakiertes [PcTiCl₂] als einziges Produkt schließen lässt.

Der Ansatz wurde noch einmal mit Chlorbenzol bei 80 °C wiederholt.

Das Massenspektrum zeigt wieder nur [PcTiCl₂] als einziges Produkt.

5.5.8.8. Umsetzung von [PcTi=O] mit [AlMe₃]; Bildung von [PcTiMe₂] und [PcTiO(Me₂AlOAlMe₂)]

I)

[PcTi=O] (200 mg, 0.347 mmol, 1 Äq.) wurden mit 10 mL Chlorbenzol versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Hierzu wurde [AlMe₃] (1.388 mmol, 4 Äq., 0.7 mL Lösung in Toluol, 0.146 g/mL) langsam zugetropft. Nach 1 h rühren bei 0 °C wurde noch weitere 4 h bei 45 °C gerührt. Die anfangs dunkelblaue Suspension änderte ihre Färbung während der Reaktion nach dunkelgrün. Die Reaktionssuspension wurde anschließend zentrifugiert und der blaue Niederschlag (unreakiertes [PcTi=O]) verworfen. Die grüne flüssige Phase wurde mit Hexan überschichtet und 12 h stehen gelassen. Der ausgefallene türkise Rückstand wurde durch Zentrifugation abgetrennt und mehrmals mit Hexan gewaschen.

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) zeigten Molekülionenpeaks von $[\text{PcTiMe}_2]$ [591] und $[\text{PcTi=O}]$ [576]. $[\text{PcTi=O}]$ kann hierbei aus Fragmentierung von $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$ entstanden sein.

Eine Elementaranalyse (CHN) zeigte kein reines Produkt. Eine weitere Isolierung gelang nicht.

II)

Zu $[\text{PcTi=O}]$ (200 mg, 0.347 mmol, 1 Äq.) wurden 10 mL Toluol gegeben und bei 0 °C mit $[\text{AlMe}_3]$ (3.47 mmol, 10 Äq., 1.75 mL Lösung in Toluol) langsam zugetropft. Nach 1 h rühren bei 0 °C wurde noch weitere 9 h bei 80 °C gerührt. Man ließ das Gemisch langsam im Ölbad abkühlen und isolierte nach 12 h kleine Kristalle direkt aus der Suspension. Die überschüssige Reaktionslösung wurde dekantiert, der feste Rückstand wiederholt mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle zeigte den Alumoxankomplex $[\text{PcTiO}(\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]$

MS (EI): $m/z = 576$ $[\text{PcTiO}]$ bzw. $[\text{M} - (\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2)]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Al}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Ti}$ (706.49): ber. (gef.): C 61.20 (61.14), H 3.99 (4.00), N 15.86 (15.68).

5.6. Katalytische Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten mit $[\text{PcTi=O}]$ als Katalysator

5.6.1. Darstellung von Dicyclohexylcarbodiimid

Eine Mischung aus Cyclohexylisocyanat (9.88 g, 78.93 mmol) und 0.3 mol% $[\text{PcTi=O}]$ (132.8 mg, 0.23 mmol) wurde 6 d bei 170 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine grünviolette Suspension, die anschließend unter reduziertem Druck destilliert wurde, wobei man zwei Fraktionen erhielt. Bei der ersten Fraktion handelte es sich um nicht umgesetztes Cyclohexylisocyanat (7.86 g), während die zweite Fraktion aus dem Produkt bestand, dass bei Raumtemperatur als weißer Feststoff vorlag.

Ausbeute:	0.83 g (10 % d. Th.).
Siedepunkt:	112 °C (4.7 mbar).
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 2.96$ (sept, 2H, CH), 1.71-0.95 (m, 20H, CH_2) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 138.9$ (N=C=N), 55.1, 34.4, 25.0, 24.2 ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu} = 2122$ [$\nu(\text{N=C=N})$] cm^{-1} .
MS (EI):	$m/z = 206$ [M] $^+$.

5.6.2. Darstellung von Diphenylcarbodiimid

Eine Mischung aus Phenylisocyanat (10.97 g, 92.09 mmol) und 0.3 mol% $[\text{PcTi=O}]$ (155.7 mg, 0.27 mmol) wurde 6 d bei 170 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine dunkelgrüne Suspension. Durch anschließende Destillation unter reduziertem Druck wurde das Produkt als klare Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute:	6.99 g (78 % d. Th.).
Siedepunkt:	158 °C (4.6 mbar).
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 7.42$ (t, 4H, CH), 7.31-7.24 (m, 6H, CH) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 138.4$ (N=C=N), 135.2, 129.4, 125.5, 124.1 ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu} = 2110, 2139$ [$\nu(\text{N=C=N})$] cm^{-1} .
MS (EI):	$m/z = 194$ [M] $^+$.

5.6.3. Darstellung von Di(*p*-tolyl)carbodiimid

Eine Mischung aus *p*-Tolylisocyanat (10.57 g, 79.39 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (139.4 mg, 0.24 mmol) wurde 6 d bei 190 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine dunkelgrüne Suspension. Durch anschließende Destillation unter reduziertem Druck wurde das Produkt in Form einer klaren Flüssigkeit erhalten, die bei Raumtemperatur zu einem weißen Feststoff erstarrte.

Ausbeute:	7.47 g (85 % d. Th.).
Siedepunkt:	173 °C (3.9 mbar).
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 7.04-6.97 (m, 8H, CH), 2.23 (s, 6H, CH ₃) ppm.
¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl ₃ , 300 K)	δ = 135.9 (N=C=N), 135.8, 135.2, 130.0, 123.8, 20.9 ppm.
IR (Nujol):	$\tilde{\nu}$ = 2110, 2139 [ν (N=C=N)] cm ⁻¹ .
MS (EI):	m/z = 222 [M] ⁺ .

5.6.4. Versuch zur Darstellung von Diisopropylcarbodiimid

Eine Mischung aus Isopropylisocyanat (8.66 g, 101.76 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (178.7 mg, 0.31 mmol) wurde 6 d bei 80 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine blaue Suspension. Durch anschließende Destillation konnte nur das Edukt isoliert werden.

5.6.5. Versuch zur Darstellung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid

Eine Mischung aus 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (2.37 g, 11.66 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (20.2 mg, 0.035 mmol) wurde 6 d bei 190 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine hellgrüne Suspension. Durch anschließende Destillation konnte nur das Edukt isoliert werden.

5.6.6. Versuch zur Darstellung von Dibenzoylcarbodiimid

Eine Mischung aus Benzoylisocyanat (2.54 g, 17.26 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (29.2 mg, 0.051 mmol) wurde 3 d bei 120 °C unter Schutzgas und Rückfluss gerührt.

Dabei entstand eine hellgrüne Suspension, die bei Raumtemperatur sofort zu einer festen Masse mit einem Schmelzpunkt von ca. 145 °C erstarrte. Analytische Untersuchungen zeigten, dass das Reaktionsgemisch weder Produkt noch Edukt enthielt.

5.6.7. Versuch zur Darstellung von Di(*p*-toluolsulfonyl)carbodiimid

Eine Mischung aus *p*-Toluolsulfonylisocyanat (6.46 g, 32.77 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (56.7 mg, 0.098 mmol) wurde 2 d bei 60 °C und anschließend nochmals 3 d bei 120 °C unter Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dabei kam es zur Ausbildung einer schwarzbraunen Suspension. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben leichten Verunreinigungen nur Edukt.

5.6.8. Versuch zur Darstellung von Di(4-chlorphenyl)carbodiimid

Eine Mischung aus 4-Chlorphenylisocyanat (10.14 g, 66.03 mmol) und 0.3 mol% [PcTi=O] (112.9 mg, 0.20 mmol) wurde 6 d bei 190 °C unter Schutzgas und Rückfluss gerührt. Dabei entstand eine dunkelgrün bis schwarze Suspension. Durch anschließende Destillation wurde einerseits eine sehr geringe Menge einer klaren Flüssigkeit und andererseits eine farblose kristallartige Substanz erhalten. Der Feststoff hatte einen Schmelzpunkt von etwa 153 °C, der somit etwa 100 °C über dem Schmelzpunkt des Produktes (55 – 57 °C)¹⁶⁶ lag.

6. Kristallographischer Anhang

Kristallstrukturanalyse [Pc*Ti=O], Dr. Klaus Harms, Zwischenergebnis

General

Origin

Code rk02
Creation method SHELXL-97

Phase data

Formula sum C50 H50 ClO N9 O Ti
Formula weight 840.89 g/mol
Crystal system monoclinic
Space-group C 1 2 1 (5)
Cell parameters a=16.233(4) Å b=18.894(4) Å c=12.884(3) Å $\beta=123.46(2)^\circ$
Cell ratio a/b=0.8592 b/c=1.4665 c/a=0.7937
Cell volume 3296.90(3488) Å³
Z 2
Calc. density 0.847007 g/cm³
RAll 0.1859
Pearson code mC318
Formula type NOP8Q68R72...
Wyckoff sequence c78a3

data_rk02 (Auszug cif-File)

_audit_creation_method SHELXL-97

_chemical_formula_sum

'C50 H50 ClO N9 O Ti'

_chemical_formula_weight 840.89

_cell_length_a 16.233(4)

_cell_length_b 18.894(4)

_cell_length_c 12.884(3)

_cell_angle_alpha 90.00

_cell_angle_beta 123.455(16)

_cell_angle_gamma 90.00

_cell_volume 3296.9(13)

_cell_formula_units_Z 2

_cell_measurement_temperature 293(2)

_exptl_crystal_density_diffn 0.847

_exptl_crystal_density_method 'not measured'

_exptl_crystal_F_000 886

_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.162

_exptl_special_details

_diffn_ambient_temperature 293(2)

_diffn_radiation_wavelength 0.71073

_diffn_radiation_type MoK α

```

_diffn_radiation_source      'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator graphite
_diffn_reflns_number        14000
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.1188
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI 0.1365
_diffn_reflns_limit_h_min    -19
_diffn_reflns_limit_h_max     19
_diffn_reflns_limit_k_min    -23
_diffn_reflns_limit_k_max     22
_diffn_reflns_limit_l_min    -15
_diffn_reflns_limit_l_max     15
_diffn_reflns_theta_min      1.85
_diffn_reflns_theta_max      26.03
_reflns_number_total         6232
_reflns_number_gt            3169
_reflns_threshold_expression  >2sigma(I)

_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'

_refine_special_details

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type        full
_refine_ls_weighting_scheme    calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.2000P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary  direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method   none
_refine_ls_extinction_coef     ?
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack 0.49(15)
_refine_ls_number_reflns      6232
_refine_ls_number_parameters   366
_refine_ls_number_restraints   1
_refine_ls_R_factor_all        0.1859
_refine_ls_R_factor_gt         0.1197
_refine_ls_wR_factor_ref       0.3410
_refine_ls_wR_factor_gt        0.2970
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.026
_refine_ls_restrained_S_all    1.026
_refine_ls_shift/su_max        1.173
_refine_ls_shift/su_mean       0.213

```

Kristallstrukturanalyse [**PcTiO(Me₂AlOAlMe₂)**], Dr. Klaus Harms

Table 1. Crystal data and structure refinement for rk01.

Crystal data

Identification code	rk01	
Habitus, colour	prism, green	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.01 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 11.527(2) Å	α = 91.35(4)°.
	b = 12.511(5) Å	β = 91.22(2)°.
	c = 24.635(5) Å	γ = 90.65(4)°.
Volume	3550.8(17) Å ³	
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₈ Al ₂ N ₈ O ₂ Ti	
Formula weight	706.52	
Density (calculated)	1.322 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.335 mm ⁻¹	
F(000)	1456	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.97 to 22.50°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

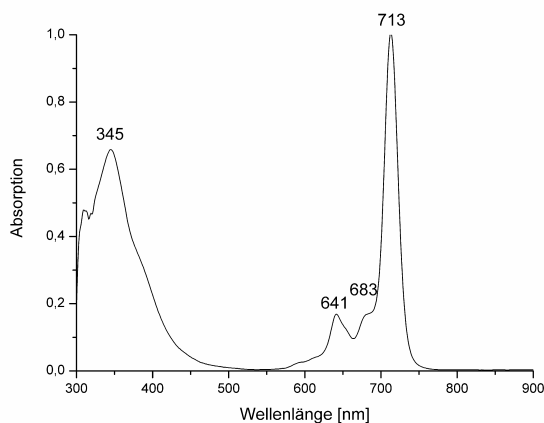
Reflections collected	19054
Independent reflections	8839 [R(int) = 0.1839]
Completeness to theta = 22.50°	94.9 %
Observed reflections	2543 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	8839
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	1.176 and -0.584 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods (SHELXD)
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXD (Sheldrick) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) WinGX, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	8839 / 1344 / 891
Goodness-of-fit on F ²	0.833
R index (all data)	wR2 = 0.3163
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1128

7. UV/Vis-spektroskopischer Anhang

Oxo-Titan-Phthalocyaninkomplexe

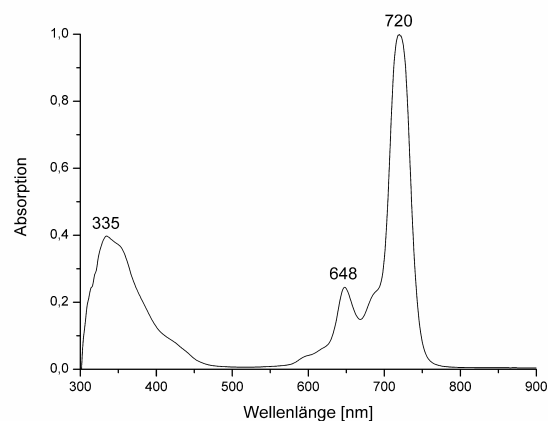
1)

Oxo-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin [$\text{Pc}^*\text{Ti}=\text{O}$]
in CH_2Cl_2 :



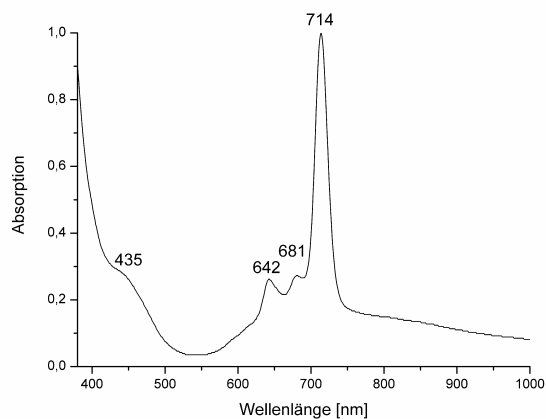
2)

Oxo-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin [$(\text{PhO})_4\text{PcTi}=\text{O}$]
in CH_2Cl_2 :



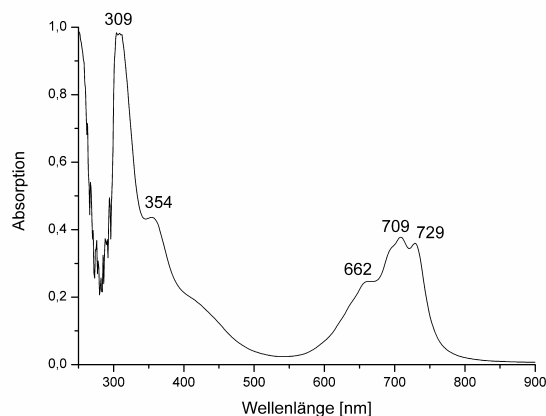
3)

Oxo-titan(IV)-2,3-octa-bromo-phthalocyanin [$\text{Br}_8\text{PcTi}=\text{O}$]
in α -Chlornaphthalin:



4)

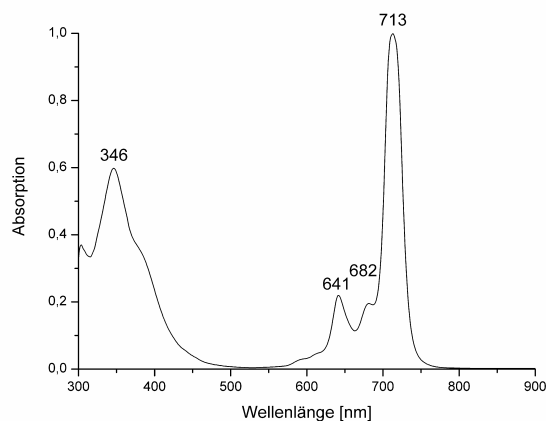
Oxo-titan(IV)-2,3-octa-(1-heptynyl)-
phthalocyanin [(Heptynyl)₈PcTi=O]
in CH₂Cl₂:



Imido-Titan-Phthalocyaninkomplexe

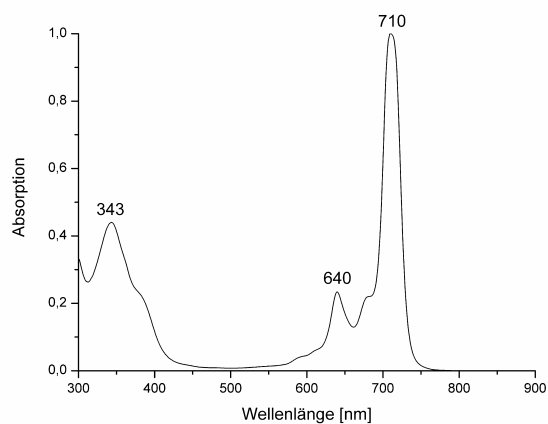
5)

Phenylimido-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-
tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin
[Pc*Ti=NPh]
in CH₂Cl₂:



6)

2,6-Diisopropylphenylimido-titan(IV)-tetra-
1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin
[Pc*Ti=NDip]
in CH₂Cl₂:



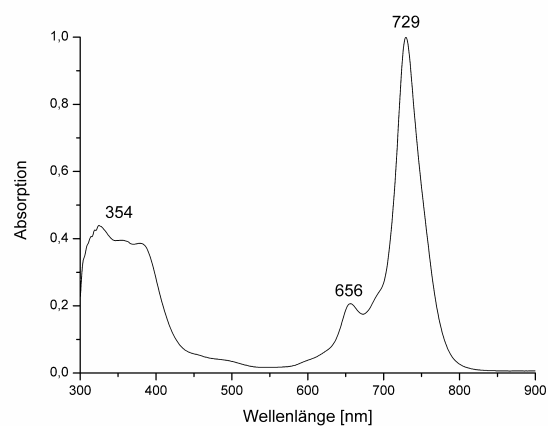
Ureato-Titan-Phthalocyaninkomplexe

7)

N,N-Mesitylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

[Pc*Ti(NMes)₂N,N-ureato]

in CH₂Cl₂:

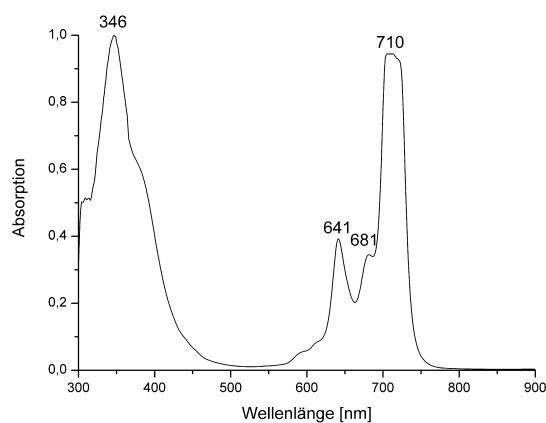


8)

N,N-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino-porphyrazin

[Pc*Ti(NTol)₂N,N-ureato]

in CH₂Cl₂:

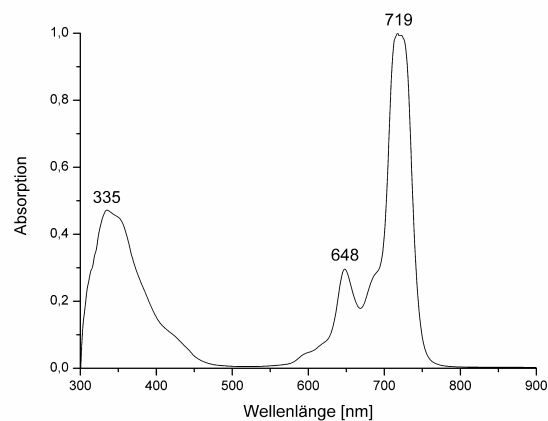


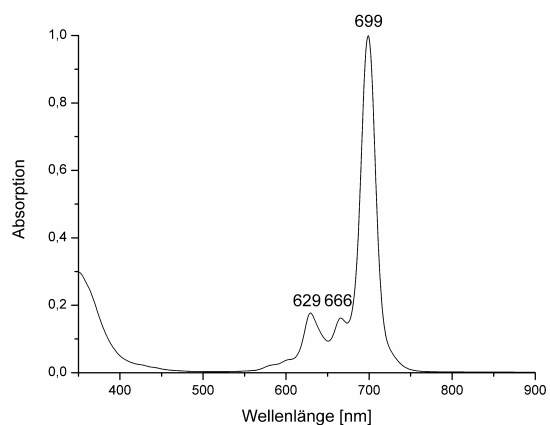
9)

N,O-p-Tolylureato-titan(IV)-tetra-1,8,15,22-phenoxy-phthalocyanin

[(PhO)₄PcTi(NMes)₂N,O-ureato]

in CH₂Cl₂:



Weitere Phthalocyanin-Metallkomplexe**10)**Difluoro-titan(IV)-phthalocyanin [PcTiF_2]in α -Chlornaphthalin:

8. Literatur

- ¹ A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709-2714.
- ² C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 2, 1033-1039.
- ³ N. B. McKeown, *Science of Synthesis*, **2003**, 17, 9, 1237-1368.
- ⁴ M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, *Houben-Weyl*, 4 Edition, E-9d, Thieme Stuttgart, **1997**, 717-824.
- ⁵ N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, **1998**.
- ⁶ H. Tomoda, E. Hibiya, Nakamura, H. Ito, S. Saito, *Chem. Lett.* **1976**, 1003-1006.
- ⁷ H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277-1280.
- ⁸ M. Kato, Y. Nishioka, K. Kaifu, K. Kamamura, S. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 86, 196-197.
- ⁹ A. Hirschland, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 833-839.
- ¹⁰ V. F. Borodkin, *J. Appl. Chem USSR*, EN, **1958**, 31, 803-808.
- ¹¹ F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 133-150.
- ¹² I. Chambrier, M. J. Cook, *Chem. Res., Synop.*, **1990**, 322-323.
- ¹³ K. J. Nolan, M. Hu, C. C. Lenzoff, *Synlett*, **1997**, 593-594.
- ¹⁴ T. J. Hurley, M. A. Robinson, S. I. Trotz, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 389-392.
- ¹⁵ S. Rodriguez-Morgade, M. Hanack, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1042-1051.
- ¹⁶ C. D. Molek, J. A. Halfen, J. C. Loe, R. W. McGaff, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **2001**, 2644-2645.
- ¹⁷ J. F. van der Pol, E. Neeleman, R. J. M. Nolte, J. W. Zwikker, W. Drenth, *Maromol. Chem.*, **1989**, 190, 2727-2745.
- ¹⁸ N.B. Mc Keown, N.B., *Science of Synthesis*, **2003**, 17, 1237 – 1368.
- ¹⁹ B. P. Block, E. G. Meloni, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 111-112.
- ²⁰ V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gastaldi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 991-995.
- ²¹ J. Yao, H. Yonehara, C. Pac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1001-1005.
- ²² T. J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1486.
- ²³ K. Watanabe, *Konica Tech. Rep.*, **1990**, 3, 108-114.
- ²⁴ W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, *Z. Krist.* **1982**, 159, 173-183.
- ²⁵ T. Saito, Y. Iwakabe, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem* **1994**, 98 (11), 2726-2728.
- ²⁶ H. Nukada, A. Tokida, Y. Sakaguchi, K. Daimon, K. Nukada, Patenschrift, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1991**, JP 03269062 und JP07008961.
- ²⁷ K. M. Engel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1998**, (46), 10, 943-948.
- ²⁸ K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 449-486.
- ²⁹ A. Hirschland, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 833-839.
- ³⁰ K. Mitulla, M. Hanack, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 1111-1114.
- ³¹ A. Beck, K. M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2315-2321.
- ³² M. Hanack, G. Ahmet, A. Hirsch, B. K. Mandal, L. R. Subramanian, E. Witke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 187, 625-642.
- ³³ M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1499-1501.
- ³⁴ I. Chambrier, M. J. Cook, M. Helliwell, A. K. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1, 444-445.

- ³⁵ M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 819-833.
- ³⁶ M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, C. Hedtmann-Rein, U. Keppeler, J. Koch, W. Stöffler, *Polym. Prep.*, **1984**, 25, 232-233.
- ³⁷ K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 67-95.
- ³⁸ P. A. Barret, E. F. Bradbrook, C.E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1820-1828.
- ³⁹ G. Schmid, M. Sommerauer, M. Geyer, M. Hanack, „*Phthalocyanines, Properties and Applications Vol. 4*“, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, VCH, New York, **1996**, 1-18.
- ⁴⁰ S. A. Mikhaleiko, S. V. Barkanova, O. L. Lebedev, E. A. Luk'yanets, *J. Gen.Chem.USSR*, **1971**, 41, 2770-2783.
- ⁴¹ S. A. Mikhaleiko, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR*, **1969**, 39, 2081-2096.
- ⁴² C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg, A. B. P. Lever, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 623-631.
- ⁴³ M. Hanack, G. Pawlowski, *Syn. Commun.*, **1981**, 11, 351-363.
- ⁴⁴ S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, 1579-1582.
- ⁴⁵ J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 469-471.
- ⁴⁶ H. Hopf, P. Gallegria, *Helv. Chim. Acta*, **1968**, 51, 253-260.
- ⁴⁷ M. J. Cook, M. F. Daniel, K. J. Harrison, N. B. McKeown, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 1086-1088.
- ⁴⁸ M. Hanack, J. Osio-Barcina, E. Witke, J. Pohmer, *Synthesis*, **1992**, 211-214.
- ⁴⁹ M. J. Cook, A. J. Dunn, S.D. Howe, A. J. Thomson, K. J. Harrison, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1988**, 2453-2458.
- ⁵⁰ W. M. A. Darwish, *Dissertation*, Universität Marburg, **2006**.
- ⁵¹ S. C. Dunn, A. S. Batsanov, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1994**, 2007-2008.
- ⁵² L. M. Berreau, V. G. Young, Jr. Woo, L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3, 527-529.
- ⁵³ J. L. Thorman, V. G. Young, Jr., P. D. W. Boyd, I. A. Guzei, L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 499-506.
- ⁵⁴ A. J. Blake, P. Mountford, G. I. Nikonov, D. Swallow, *Chem. Comm.*, **1996**, 1835-1836.
- ⁵⁵ G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Ler, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11663-11673.
- ⁵⁶ E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 1228-1235.
- ⁵⁷ R. Polley, T. G. Linßen, P. Stiehler, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1997**, 1, 169-179.
- ⁵⁸ N. Kobayashi, N. Sasaki, Y. Higashi, T. Osa, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1636-1676.
- ⁵⁹ G. Feraudi, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines, Properties Application*, Vol. 1, VCH, **1989**.
- ⁶⁰ M. Gouterman, *The Porphyrins*, Vol. III, Part A Physikal chemistry, Edited by D. Dolphin, Academic Press, New York, **1989**, 1-165.
- ⁶¹ M. Gouterman, *J. Mol. Spec.*, **1961**, 6, 138-163.
- ⁶² E. A. Ough, M. J. Stillman, K. A. M. Creber, *Can. J. Chem.*, **1993**, 71, 1898-1909.
- ⁶³ J. Mack, M. J. Stillman, *The Porphyrin Handbook*, Edited by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, **2003**, Vol. 16, 103, 43-116.
- ⁶⁴ E. Seikel, *Diplomarbeit*, Universität Marburg, **2008**.
- ⁶⁵ U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siel, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **1985**, 118, 2095-2104.

- ⁶⁶ T. Koyama, T. Suzuki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 218, 41-45.
- ⁶⁷ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme Stuttgart, **1995**, 3, 71-218.
- ⁶⁸ D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, **1996**, 61, 3034-3040.
- ⁶⁹ Z. D. Popovic, A.-M. Hor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 228, 75-80.
- ⁷⁰ P. Haisch, G. Winter, M. Hanack, L. L  er, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 4, 316-321.
- ⁷¹ M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 11, 819-833.
- ⁷² M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 83, 115-136.
- ⁷³ C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6702-6713.
- ⁷⁴ T. Inabe, T. J. Marks, *Solid State Commun.*, **1985**, 54, 6, 501-503.
- ⁷⁵ F. Baumann, B. Bienert, G. R  sch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 133-150.
- ⁷⁶ F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold: New York, **1963**.
- ⁷⁷ F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, CRC: Boca Raton, Florida, **1983**, volumes 1-2.
- ⁷⁸ W. Herbst, K. Hunger, „*Industrielle Organische Pigmente*“, VCH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo **1995**.
- ⁷⁹ K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449-486.
- ⁸⁰ M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 1445-1471; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475-1502.
- ⁸¹ Kato, M.; Nishioka, Y.; Kaifu, K.; Kawamura, K.; Ohno, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 46, 196-197.
- ⁸² a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185. b) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, B. A. Murrer, *Chem. Commun.* **1998**, 719-720.
- ⁸³ J. Mortimer, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2971-2981.
- ⁸⁴ G. de la Torre, P. Vazquez, F. Agull  -López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1671-1683.
- ⁸⁵ M. Casstevens, M. Samok, J. Pflüger, N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 2019-2024.
- ⁸⁶ T. J. Marks, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, 29, 857-879; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 886-908.
- ⁸⁷ N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1979-1995.
- ⁸⁸ Van der Pol, J.; Neeleman, E.; Zwikker, W.; Nolte, R.; Drenth, W.; Aertzs, J.; *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 5, 577-592.
- ⁸⁹ C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5245-5247.
- ⁹⁰ O. L. Kaiya, E. A. Lukyanets, G. N. Vorozhtsov, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, 3, 592-610.
- ⁹¹ R. B. Ostler, A. D. Scully, A. Waite, K. Henbest, C. de Lara, D. Pattison, A. J. MacRobert, D. Phillips, A. W. Parker, *CLF Annual Report*, **1996/97**, 180-181.
- ⁹² R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19-33.
- ⁹³ L. Dignard-Bailey, M. L. Trudeau, A. Joly, R. Schulz, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet, *J. Mater. Res.*, **1994**, 9, 12, 3203-3209.
- ⁹⁴ A. B. P. Lever, M. R. Hempstead, C. C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nevin, P. Seymour, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1467-1476.
- ⁹⁵ J. D. Wright, *Prog. Surf. Sci.* **1989**, 31, 1-60.
- ⁹⁶ R. A. Collins, K. A. Mohammed; *J. Phys. D*, **1988**, 21, 154-161.

- ⁹⁷ K. Frick, S. Verma, J. Sundermeyer, M. Hanack, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1025-1030.
- ⁹⁸ P. M. Henrichs, P. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7449-7457.
- ⁹⁹ T. F. Wood, W. M. Easter Jr., M. S. Carpenter, J. Angiolini, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2248-2255.
- ¹⁰⁰ S. A. Mikhaleiko, L. I. Solov'eva, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, 61, 996-1003.
- ¹⁰¹ C. C. Leznoff, Z. Li, H. Isago, A. M. D'Ascanio D. S. Terekhov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 406-416.
- ¹⁰² D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3034-3040.
- ¹⁰³ M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 1006-1011.
- ¹⁰⁴ C. Hiort, P. Lincoln, B. Nodén, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3448-3454.
- ¹⁰⁵ S. V. Kudrevich; M. G. Galpern; E. A. Luk'yanets; J. E. van Lier; *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 508-515.
- ¹⁰⁶ A. R. Ahmad, L. K. Mehta, J. Parrick, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: Organic and Bio-Organic Chemistry*, **1996**, 20, 2443-2449.
- ¹⁰⁷ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**, 221 und 379.
- ¹⁰⁸ P. N. Dwyer, L. Pupppe, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 1782-1785.
- ¹⁰⁹ S. A. Mikhaleiko, L. I. Solov'eva, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58(11), 2618-2619.
- ¹¹⁰ a) V. M. Derkacheva, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, 50(10), 2313-2318; b) V. M. Derkacheva, S. S. Iodko, O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51(10), 2319-2324.
- ¹¹¹ L. Yang, Mei-Jin Lin, Xiao-Li Zhu, Xiu-Zhi Xu, Jung-Dong Wang, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2006**, 253(1-2), 25-29.
- ¹¹² Mahmut Durmus, Tebello Nyokong, *Tetrahedron*, **2006**, 63(6), 1385-1394.
- ¹¹³ Desmond Kwen Modibane, Tebello Nyokong, *Polyhedron*, **2008**, 27(3), 1102-1110.
- ¹¹⁴ Prudence Tau, Tebello Nyokong, *Polyhedron*, **2006**, 25(8), 1802-1810.
- ¹¹⁵ Xue Cai, Yuexing Zhang, Xianxi Zhang, Jianzhuang Jiang, *J. Molec. Struct.*, **2006**, 801 (1-3), 71-80.
- ¹¹⁶ Pui-Chi Lo, Shuangqing Wang, Andre Zeug, Matthias Meyer, Beate Roder, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44(9), 1967-1970.
- ¹¹⁷ S. A. Mikhaleiko, E. V. Korobkova, R. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.*, **1970**, 40(2), 400-403.
- ¹¹⁸ Masahiro Shigemitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1959**, 32, 544-547.
- ¹¹⁹ R. Decréau, M. Chanon, M. Julliard, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 293, 80-87.
- ¹²⁰ T. Suzuki, T. Murayama, H. Ono, S. Otsuka, M. Nozomi, Mitsubishi Chemical Industries, EP0180931 A2, **1985**.
- ¹²¹ D. E. M. Wotton, Imperial Smelting Corp. (N.S.C.) Ltd., GB1037657 A, **1966**.
- ¹²² Y. Hung, T. R. Klose, T. M. Regan, L. J. Rossi, US4701396, **1987**.
- ¹²³ W. Eberhard, M. Hanack, *Synthesis*, **1997**, 1, 95-100.
- ¹²⁴ X. Du, C. Ma, X. Hou, G. Wang, W. Li, G. Du, *Heterocycles*, **2003**, 60, 11, 2535-2542.
- ¹²⁵ R. A. Sheldon, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas*, **1973**, 92, 253-266.
- ¹²⁶ P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1719-1736.
- ¹²⁷ S. A. Mikhaleiko, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.*, **1969**, 39, 2129-2136.
- ¹²⁸ J. M. Assour, J. Goldmacher, S. E. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, 159-165.
- ¹²⁹ K. R. Birdwhistell, T. Boucher, M. Ensminger, S. Harris, M. Johnon, S. Toporek, *Organometallics*, **1993**, 12, 1023-1025.

- ¹³⁰ S. J. Edmondson, P. C. H. Mitchell, *Polyhedron*, **1986**, 5, 315-317.
- ¹³¹ W. Neumann, P. Fischer, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 801-806.
- ¹³² T. W. Campbell, J. J. Monagle, *Org. Synth.* **1963**, 43, 31-33.
- ¹³³ T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3673-3677.
- ¹³⁴ T. Kurzer, K. Dougrashi-Zadeh, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 107-152.
- ¹³⁵ M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, 37, 233-284.
- ¹³⁶ J. Tang, T. Mohan, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4931-4938.
- ¹³⁷ K. R. Birdwhistell, J. Lanza, J. Pasos, *J. Org. Chem.*, **1999**, 584, 200-205.
- ¹³⁸ S. A. Bell, T. Y. Meyer, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10698-10705.
- ¹³⁹ B. P. Block, E. G. Meloni, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1, 111-112.
- ¹⁴⁰ a) P. A. Barrett, D. A. Frye, R. P. Linstead, **1938**, *J. Chem. Soc.*, 1157-1163; b) H. Homborg, C. L. Teske, **1985**, *Z. anorg. allg. Chem.*, 527, 45-61.
- ¹⁴¹ E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 528, 117-124.
- ¹⁴² G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 1205-1209.
- ¹⁴³ W. L. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Vol. 4, Elsevier, Burlington, **1996**.
- ¹⁴⁴ a) R. A. Michelin, G. Facchin, P. Uguagliati, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23 (7), 961-969; b) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 214, 27-32.
- ¹⁴⁵ R. C. Srivasta, *J. Chem. Res. (S)*, **1985**, 330-331.
- ¹⁴⁶ K. Korn, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 2125-2132.
- ¹⁴⁷ H.W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P.G. Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40B, 736-739.
- ¹⁴⁸ W. Eberhardt, M. Hanack, *Synthesis*, **1997**, 95-100.
- ¹⁴⁹ H. Gehrke, Jr. Veal, J. Veal, **1969**, *Inorg. Chim. Acta*, 623-627.
- ¹⁵⁰ D. Sorokin, *Dissertation*, Universität Marburg, **2006**.
- ¹⁵¹ J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2125-2132.
- ¹⁵² A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1549-1558.
- ¹⁵³ R. Hock, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1990**.
- ¹⁵⁴ U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 1827-1835.
- ¹⁵⁵ K. Korn, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- ¹⁵⁶ W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 777-779.
- ¹⁵⁷ J. Kipke, *Dissertation*, Universität Marburg, **2001**.
- ¹⁵⁸ R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics*, **1990**, 9 (8), 2262-2275.
- ¹⁵⁹ R. H. Crabtree, G. G. Hlatky, *Polyhedron*, **1985**, 4, 521-522.
- ¹⁶⁰ A. A. Danopoulos, W-H. Leung, G. Wilkinson, *Polyhedron*, **1990**, 9, 21, 2625-2634.
- ¹⁶¹ A. V. Koroley, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2647-2655.
- ¹⁶² E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 528, 117-124.
- ¹⁶³ S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8071-8075.

- ¹⁶⁴ C. M. Jones, M. E. Lerchen, C. J. Church, B. M. Schomber, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1679-1682.
- ¹⁶⁵ J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 1201-1212.
- ¹⁶⁶ W. C. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72(2), 761–763.